N° D'ORDRE :
8.

# THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE

# L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON,

PAR

**M. G. LANGLOIS,**

Ingénieur-chimiste aux Fabriques de Produits de Chimie organique « De Laire ».

---

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSPOSITIONS DANS LA SÉRIE DU CAMPHÈNE.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

-7 JUIL 1919

Soutenues le 1919 devant la Commission d'Examen.

---

MM. FOURNIER, *Président*,
BOUTROUX, CHAUVENET, } *Examinateurs*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS.

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1919

N° D'ORDRE :
8.

# THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE

# L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON,

PAR

**M. G. LANGLOIS,**

Ingénieur-chimiste aux Fabriques de Produits de Chimie organique
« De Laire ».

---

**1re THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSPOSITIONS DANS LA SÉRIE DU CAMPHÈNE.

**2e THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Soutenues le 1919 devant la Commission d'Examen.

---

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MM. FOURNIER, *Président*,
BOUTROUX, CHAUVENET, } *Examinateurs*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1919

# UNIVERSITÉ DE BESANÇON.

## FACULTÉ DES SCIENCES.

### DOYEN :

MM.

FOURNIER ( O. I. ).

### DOYENS HONORAIRES :

BOUTROUX ( ✻, ✠ I. ).
MAGNIN ( ✻, ✠ I. ).

### ASSESSEUR :

ANDRADE ( ✠ I. ).

### PROFESSEURS :

LEBEUF ( ✻, ✠ I. ), Astronomie.
TRAYNARD ( ✠ A. ), Calcul différentiel et intégral.
ANDRADE ( ✠ I. ), Mécanique rationnelle et appliquée
CHAUDIER, Physique.
BOUTROUX ( ✻, ✠ I. ), Chimie générale.
TISSIER ( ✻, ✠ I. ), Chimie appliquée (en congé).
CHAUVENET ( ✠ A. ), Chargé du Cours de Chimie appliquée.
FOURNIER ( ✠ I. ), Géologie et Minéralogie.
CHARBONNEL-SALLE ( ✠ I. ), Zoologie.
MAGNIN ( ✻, ✠ I. ), Botanique.
PARMENTIER ( ✠ I. ), Botanique agricole.
N..., Chronométrie.

### SECRÉTAIRE DE L'UNIVERSITÉ :

SUFFREN ( ✠, I. ).

60087 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS et Cie, quai des Grands Augustins, 55.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A

# MONSIEUR E. DE LAIRE,

INDUSTRIEL,
ANCIEN PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE.

---

A

# MONSIEUR LÉON BOUTROUX,

DOYEN HONORAIRE,
PROFESSEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE A L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON.

---

A

# MONSIEUR L. ZORN,

CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON.

# PREMIÈRE THÈSE.

## ÉTUDE DES TRANSPOSITIONS

DANS LA

# SÉRIE DU CAMPHÈNE.

### INTRODUCTION.

**Modes de préparation du camphène.**

Le camphène est répandu dans beaucoup d'essences naturelles. C'est le seul terpène cristallisé, actuellement connu. On le trouve dans les essences de térébenthine française et américaine, dans l'essence de citronnelle, dans l'huile de camphre, l'essence de pin de Sibérie, l'essence de néroli, le petit grain de Paraguay, l'essence d'eucalyptus, l'essence de romarin, etc. Il affecte les diverses formes optiques.

Le camphène synthétique a été découvert par Marcellin Berthelot en traitant en tube scellé, le chlorhydrate de pinène par la potasse alcoolique [1]. Wallach l'a obtenu par chauffe du chlorhydrate de pinène avec de l'acétate de soude anhydre en solution acétique, à haute tempéra-

[1] Berthelot, *C. R. Acad. Sc.*, t. XLVII, 1859, p. 266.

ture (1). Brühl, dans des conditions presque identiques, mais en présence de soude et d'alcool (2), Marsh et Stockdale, ont distillé le chlorhydrate de pinène sur de la soude (3). Reychler a employé comme déchlorhydratant le phénolate de potassium (4).

On peut encore préparer le camphène par isomérisation du pinène (5) :

1° Par déshydratation de l'isobornéol (Bertram et Wahlbaum (6);

2° Par déshydratation du bornéol (Konowalow) (7);

3° Par chauffe de la bornylamine avec de l'anhydride acétique (Wallach et Griepenkerl) (8).

Selon qu'on a fait le chlorhydrate avec du pinène gauche, droit ou racémique, le camphène qui en est dérivé est gauche, droit ou racémique.

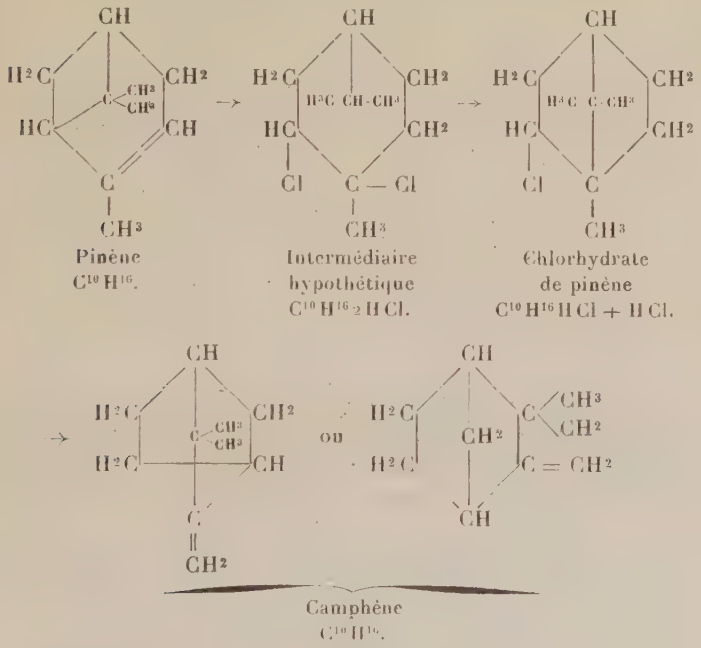
### TRAVAUX ANALYTIQUES.

Le chimiste Wagner (9) a donné la formule développée du camphène, qui est aujourd'hui acceptée par tous les spécialistes de la chimie des composés terpéniques. Il a obtenu, par oxydation ménagée au permanganate de potasse, une série de composés oxygénés parmi lesquels il convient de citer d'abord le camphène-glycol. Ce corps constitue le produit normal d'hydroxylation sur la liaison double. Wagner a obtenu aussi un acide-alcool possédant un carboxyle à la place du $CH^2OH$, deuxième

(1) Wallach, *Ann. der Chemie*, t. 239, p. 6.
(2) Brühl, *Berichte*, t. XXV, p. 147.
(3) Marsh et Stockdale, *Chem. Soc.*, t. LVII, p. 961.
(4) Reychler, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 371.
(5) Armstrong et Tilden, *Berichte*, t. XII, p. 1753.
(6) Bertram et Walbum, *Journal für prakti. Chem*, 2e série, t. XLIX, p. 8.
(7) Konowalow, *Journal Soc. phys.-chim. russe*, t. XXXII, p. 76.
(8) Wallach et Griepenkerl, *Ann. der Chem.*, t. 269, p. 349.
(9) Wagner, *Sur l'oxydation du camphène* (*Berichte*, t. XXIII,

stade de l'oxydation. Cet acide oxycamphénylanique, soumis à l'oxydation permanganatique acide, s'est dégradé en camphénylone. La même camphénylone s'obtient directement du camphène par oxydation au permanganate seul, ou au permanganate en solution acétique, ou par traitement de l'Ω-nitrocamphène à la potasse alcoolique (1).

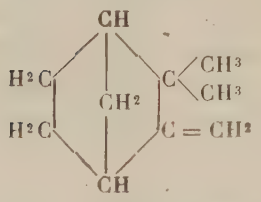
Écrivons la formule du pinène et les réactions qui conduisent au camphène (formules Wagner) :



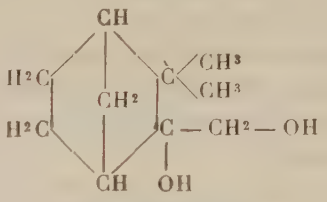

p. 2311, et *Journal Soc. phys.-chim. russe*, t. XXVIII, p. 64; t. XXIX p. 124; t. XXXI, p. 680). — Wagner, Moycho et Zienkowski, *Berichte*, t. XXXVII, p. 1032. — Wagner et Mayewski, *Journal Soc. phys.-chim russe*, t. XXVIII, p. 73; t. XXIX, p. 124.

(1) Jagelki, *Berichte*, t. XXXII, 1898, p. 1498. — Bouveault et Blanc, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXL, p. 93. — Blaise et Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 164.

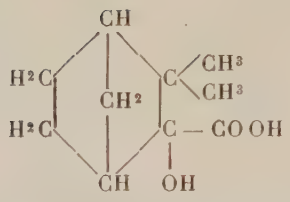
Voici les produits normaux de l'oxydation :



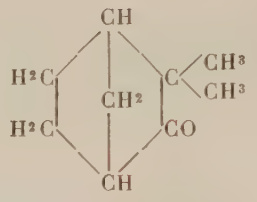
Camphène
$C^{10}H^{16}$.



Camphène-glycol
$C^{10}H^{16}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$



Acide oxycamphénylanique
$C^{10}H^{16}O^3$ ou $C^9H^{14}\begin{matrix}OH\\CO\,OH\end{matrix}$



Camphénylone
$C^9H^{14}O$.

Par oxydation nitrique, on obtient un acide à trois cycles qu'on peut considérer comme le produit de déshydratation de l'acide oxycamphénylanique, c'est l'acide déhydrocamphénylanique ou tricyclénique (1).

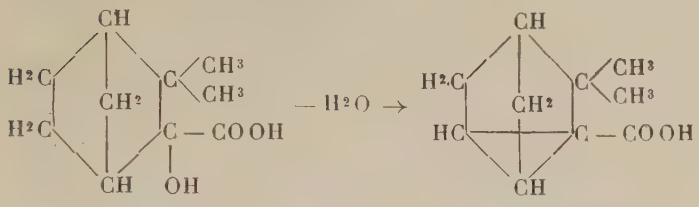
On a isolé à côté de cet acide, l'acide cétopinique, l'acide carboxylapocamphorique et l'acide apocamphorique (2). Remarquons que tous ces produits sont anormaux et résultent de transpositions.

---

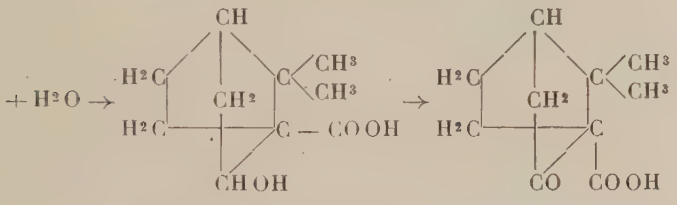
(1) Wagner, *Centralblatt*, t. I, 1897, p. 1056.

(2) Armstrong, *Chem. Soc.*, t. LXIX, 1896, p. 1397. — Gilles et Reurick, *Centralblatt*, t. I, 1897, p. 816; t. II, p. 550. — Bredt et May, *Rapports du camphène et de l'acide apocamphorique* (*Thèse*, 1910). — Komppa, *Berichte*, t. XLI, 1908, p. 2747; *Liebig's Annalen*, t. 366, 1909, p. 71; *Berichte*, t. XLIV, 1911, p. 1536.

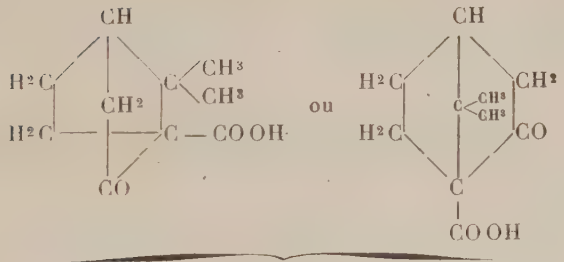
Voici leur filiation :



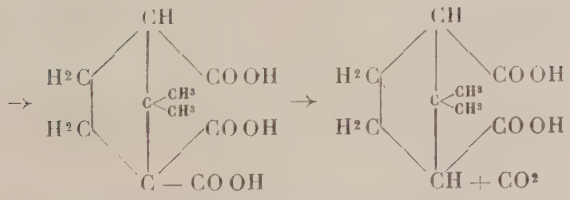
Acide oxycamphénilanique. Acide tricyclénique.



Acide oxyapocamphane carbonique intermédiaire. Acide cétopinique.



Acide cétopinique.



Acide carboxylapocamphorique. Acide apocamphorique.

Nous n'avons pas encore parlé dans cette étude historique, des doutes émis pendant longtemps au sujet de l'homogénéité du camphène.

Deux élèves de Wagner, Moycho et Zienkowski ont été les protagonistes de cette hypothèse, à savoir que le camphène était un mélange de plusieurs hydrocarbures. Ils se fondaient sur les variations de ses propriétés physiques, selon l'origine et surtout sur la découverte parmi les produits de la dégradation par oxydation permanganatique du camphène d'un acide bibasique nouveau, l'acide camphène-camphorique $C^{10}H^{16}O^4$. Cet acide ne pouvant se dériver du camphène-glycol provenait, d'après eux, d'un isocamphène contenu dans le camphène brut (1).

Cette notion de non-homogénéité a pesé de longues années sur cette partie de la science et a causé nombre de travaux analytiques que nous allons brièvement parcourir.

Semmler a étudié l'action de l'ozone sur le camphène technique. Il a obtenu un ozonide unique $C^{10}H^{16}O^3$ qui s'est décomposé en deux sens, donnant :

1° A la fois, de la camphénylone et un oxyacide $C^9H^{16}O^3$ (acide δ-oxycamphénylonique) se lactonisant facilement;

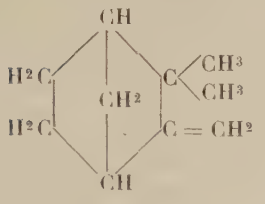
2° Des acides $C^9H^{14}O^2$ qui sont monocycliques non saturés, ou bicycliques et saturés.

L'auteur conclut à l'absence dans le camphène brut, d'isocamphène à liaison double, placée dans le noyau; cet isocamphène aurait donné un autre ozonide dont la décomposition eût conduit à une dialdéhyde. Or il n'y

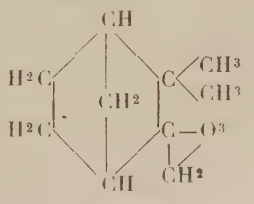
(1) Moycho et Zienkowski, *Berichte*, t. XXXVII, 1904, p. 1032, et *Liebig's Annalen*, t. 314, p. 17.

avait pas de dialdéhyde dans les produits de la dégradation (1).

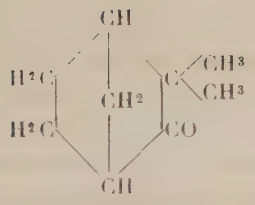
Formules des dérivations réalisées :



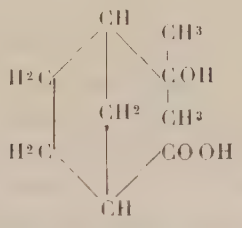
Camphène.



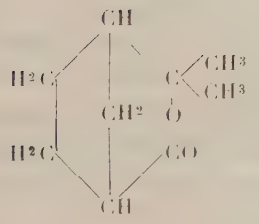
Ozonide.



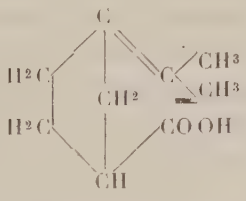
Camphénylone.



Acide δ-oxycamphénylonique.



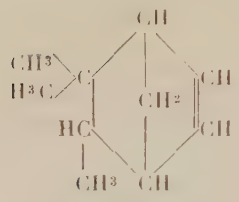
Lactone.



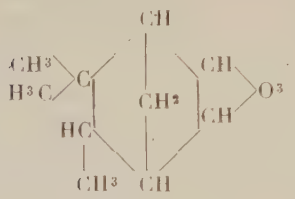
Acide non saturé.

(1) F.-W. Semmler, *Berichte*, t. XLII, 1909, p. 246.

Hypothèse non fondée :



Camphène-isomère.



Ozonide.

Dialdéhyde.

Harries et Palmen (1) ont repris les essais d'ozonisation sur du camphène inactif, *aussi pur que possible* qui fondait à 48°-49° et bouillait de 158° à 159° sous 760$^{mm}$ Ils ont aussi détruit l'ozonide par une autre méthode.

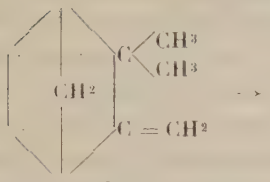
Ils ont obtenu principalement de la camphénylone et la lactone de l'acide δ-oxycamphénylonique de Semmler qui s'est montrée identique avec la diméthylnorcampholide obtenue synthétiquement par Komppa et Hintikka (2). Harries et Palmen admettent la préformation d'un peroxyde de camphénylone comme premier stade de la décomposition de l'ozonide. Ce peroxyde s'isomériserait en diméthylnorcampholide. L'acide δ-oxycamphénylonique n'est que le troisième stade de la décomposition. Les auteurs ont aussi caractérisé de l'aldéhyde formique. La constitution du camphène s'exprime donc d'après

(1) Harries et Palmen, *Sur l'oxydation du camphène par l'ozone*, (*Berichte*, t. XLIII, II, 1910, p. 1432).

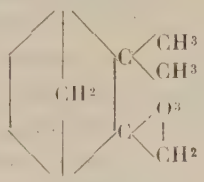
(2) Komppa et Hintikka, *Synthèse de la diméthylnorcampholide*, (*Berichte*, t. XLII, I, 1909, p. 898).

ces résultats par la formule I. Sa formation à partir du chlorure de bornyle II s'exprime, d'après les auteurs, par une transformation pinacolique, c'est-à-dire que le chlore et le groupe $-CH^2-CH^2-R$ échangent leurs places.

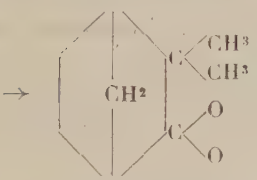
*Formules des dérivations.*



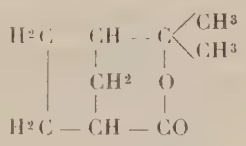
I.
Camphène.



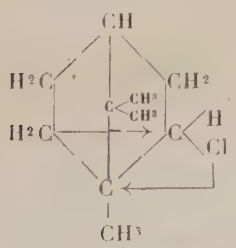
Ozonide.



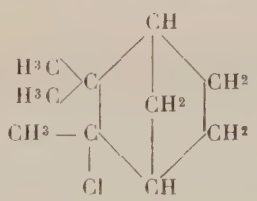
Peroxyde
de camphénylone.

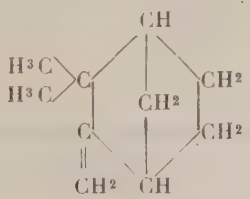


Diméthylnorcampholide.



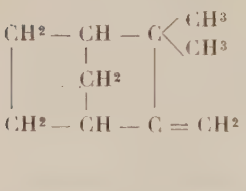
II.
Chlorure de bornyle.



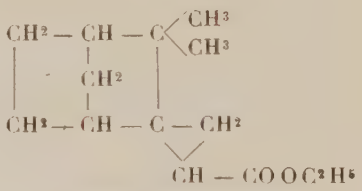


K. von Auwers a cherché à résoudre le problème par voie spectrochimique; ses mesures l'ont conduit à la certitude que le camphène ne pouvait être saturé, qu'il était èthylénique et que cette double liaison était semi-cyclique (1).

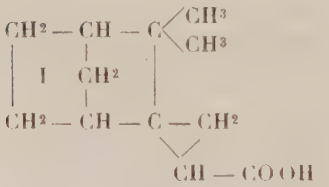
Büchner et Weigand ont résolu la question de très élégante manière par la voie chimique. Ils ont condensé le camphène avec le diazoacétate d'éthyle en présence de poudre de cuivre, selon les données de Loose (2). La condensation a lieu avec dégagement d'azote. Ils nomment le produit 2.2-diméthylnorcamphane-3-spiro-cyclopropane-carbonate d'éthyle. Un camphène à liaison semi-cyclique devait donner cet éther spirane carbonique, d'où l'acide correspondant, et par oxydation profonde, l'acide 1.1.2-cyclopropane-tricarbonique.



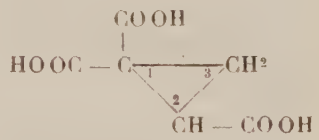
Camphène semi-cyclique.



Produit de condensation.



Acide spirane carbonique.

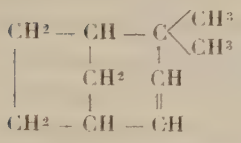


1.1.2-cyclopropane-tricarbonique.

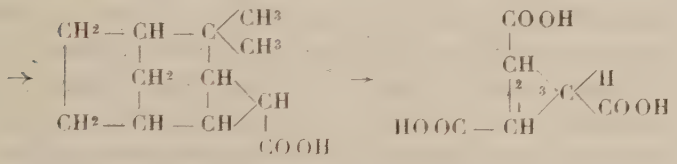
(1) K. von Auwers, *Recherches spectrochimiques*, 1911, A. 387, p. 248-251.

(2) Loose, *J. pr. Chem.*, 2e série, t. LXXIX, 1909.

Dans le cas d'une double liaison endocyclique, on devait obtenir un système tricyclique qui, par oxydation profonde au permanganate, donnerait un acide 1.2.3-cyclopropane-carbonique. Un noyau camphénique n'eût donné aucune condensation.



Camphène endocyclique.



Produit hypothétique de condensation.

1.2.3-cyclopropane carbonique.

L'expérience a pleinement réussi dans le sens de la liaison semi-cyclique (1). L'acide de la condensation était uniquement l'acide I et l'oxydation profonde donnait bien l'acide 1.1.2-cyclopropane-tricarbonique, ce dernier facile à caractériser d'abord comme dérivé malonique par perte de $CO^2$ lorsqu'on le chauffe au-dessus du point de fusion, puis par transformation en l'anhydride bien cristallisé de l'acide 1.2-cyclopropane-dicarbonique, de formule brute $C^5 H^4 O^3$ et de P. F. = 58°-59°.

(1) Richard Buchner et W. Weigand, *Sur la constitution du camphène* (*Berichte*, t. XLVI, I, 1913, p. 759).

TRANSPOSITIONS.

Abordons maintenant l'étude de l'oxydation du camphène à l'état de camphre au moyen de l'acide chromique, ou du mélange bichromate de soude et acide sulfurique. La première de ces réactions est due à Berthelot, mais il devançait son époque et ne pouvait imaginer que la seule fixation d'oxygène fût liée à un profond changement atomique. Ce sont les travaux de Haller, de F. Tiemann, de Bouveault, de Blaise, de Blanc [1], de Noyes, de Bredt de Komppa, etc., qui ont établi la formule définitive du camphre et de son dérivé caractéristique, l'acide camphorique. Blanc [2] a fait ressortir dans une conférence faite en 1909 à la Société chimique de Paris l'abondance des difficultés dans ces sortes de travaux. Nous n'insisterons pas sur les preuves de la structure du camphre, nous l'admettrons sans discussion, nos recherches ayant exclusivement porté sur la constitution du camphène. Mais le camphre étant issu du camphène nous allons indiquer le sens de cette transformation. Le résultat brut est, avons-nous dit, une addition d'oxygène, ce qu'on exprime par l'équation

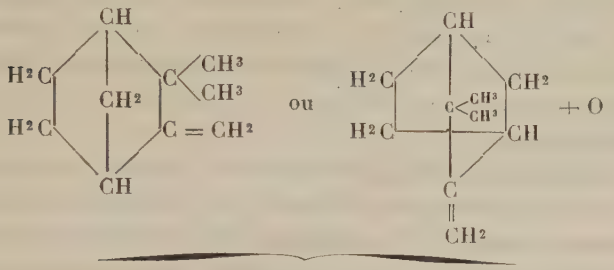
$$\underset{\text{Camphène.}}{C^{10}H^{16}} + O = \underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O}.$$

Cette addition est accompagnée d'un bouleversement atomique : il y a transposition. L'acide camphorique, dérivé normal du camphre, ne peut en effet être obtenu d'aucune façon à partir du camphène. Cette transposition

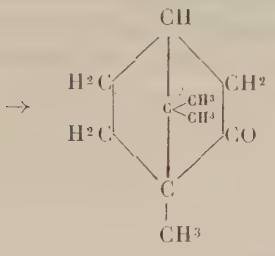
(1) Blanc, *Thèse*, Paris, 1899.

(2) Blanc, *Bull. Soc. chim.*, t. VI, 1909, p. I-XVIII. Conférence sur le camphre.

peut s'écrire



Camphène.



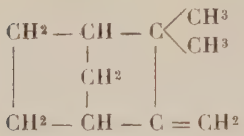
Camphre.

Il y a fixation d'oxygène et migration d'hydrogène. Cette transposition n'est pas la seule que peut engendrer l'oxydation. A côté des produits normaux : acide oxycamphénylanique, camphène-glycol, camphénylone, l'oxydation permanganatique en milieu fortement alcalin [1] conduit principalement à un acide bibasique, l'acide camphène-camphorique de Moycho et Zienkowski dont nous avons eu l'occasion de dire quelques mots. C'est la formation de cet acide bibasique en $C^{10}$ qui a fait hésiter si longtemps pour l'adoption de la formule semi-cyclique du camphène. Il paraissait bien impossible de dériver de ce camphène un acide de même richesse en carbone et

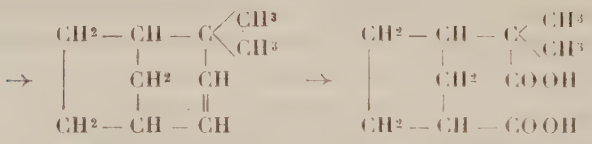
[1] O. Aschan, *Oxydation du camphène* (*Annalen*, t. 375, 1910, p. 336).

bibasique, la liaison éthylénique ne pouvant se rompre que pour laisser un noyau en $C^9$. La synthèse réalisée par Lipp (1) de l'acide camphène-camphorique a montré que ce produit dérivait bien d'un camphène à liaison double endocyclique, différent de celui qui conduit à la camphénylone.

L'homogénéité du camphène initial ayant été démontrée on a dû admettre nécessairement que l'oxydation permanganatique dans les conditions spéciales de forte basicité où on la conduisait provoquait l'isomérisation du camphène semi-cyclique en camphène endocyclique. *Nous avons ici un des rares exemples d'une oxydation permanganatique altérant la structure d'un corps*, et donnant des produits de dégradation qui ne lui correspondent pas.



Camphène semi-cyclique.



Camphène endocyclique. Acide camphène-camphorique.

Nous avons déjà parlé d'un troisième exemple d'oxydation transposante par action de l'acide nitrique et conduisant aux acides tricyclénique, cétopinique, carboxyl-apocamphorique et apocamphorique.

Un quatrième exemple de transposition, beaucoup moins profonde, en chaîne latérale, c'est le passage du

(1) P. Lipp, *Berichte*, 1914, p. 871.

camphène à l'aldéhyde camphénylanique. Le noyau fondamental reste inaltéré, la liaison double étant seule détruite par une hydrogénation détournée. L'aldéhyde camphénylanique, isomère du camphre a pour formule brute $C^{10}H^{16}O$; elle fut découverte par le chimiste français Etard (1) par l'action du chlorure de chromyle sur le camphène. Bredt (2) et Jagelki (3) Moycho et Zienkowski (4) en firent l'étude et Lipp la dériva soit libre soit à l'état d'aldoxime de l'Ω-nitrocamphène et l'obtint aussi par oxydation normale de l'isocamphane au permanganate en solution acétique, associée à l'acide correspondant (5).

L'aldéhyde camphénylanique s'obtient à partir du camphène par des réactions qui réalisent le passage de

$$C = CH^2 \qquad \text{en} \qquad CH - CHO.$$

On peut partir du camphène-glycol

$$\begin{array}{l} C - CH^2 - OH \\ | \\ OH \end{array}$$

qui se déshydrate pour donner un oxyde instable

$$= C - CH^2$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

lequel se transpose en aldéhyde par migration d'hydrogène (CH — CHO) Moycho et Zienkowski (*loc. cit.*). La même transposition a été réalisée par Henderson, Heil-

---

(1) Etard, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXVI, 1893, p. 434.

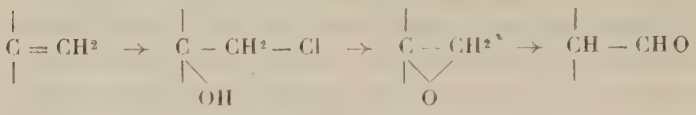
(2) Bredt, *Chem. Zeitung*, t. XX, 1896, p. 843, et *Annalen*, t. 310, 1899, p. 12.

(3) Jagelki, *Berichte*, t. XXXII, 1899, p. 1498.

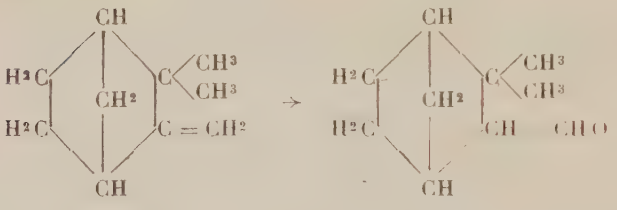
(4) Moycho et Zienkowski, *Berichte*, t. XXXVII, 1904, p. 1032.

(5) Lipp, *Annalen*, t. 382, p. 265, et *Centralblatt*, t. II, 1911, p. 871.

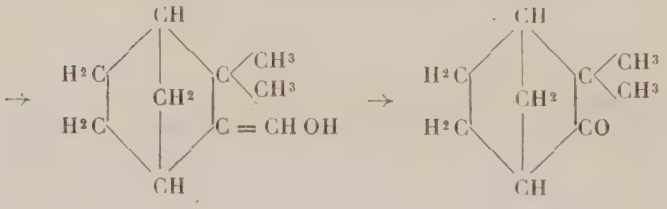
bronn et How (1) par action de l'acide hypochloreux, suivie d'une élimination d'acide chlorhydrique.



Si l'on hydrogène préalablement le camphène à l'état d'isocamphane, le passage à l'aldéhyde camphénylanique devient normal par oxydation (Lipp, *loc. cit.*). L'aldéhyde camphénylanique a été dégradée par Semmler par énolisation suivie d'oxydation par l'ozone (2). On obtient ainsi la camphénylone, ce qui détermine la constitution admise.



Camphène. Aldéhyde camphénylanique.



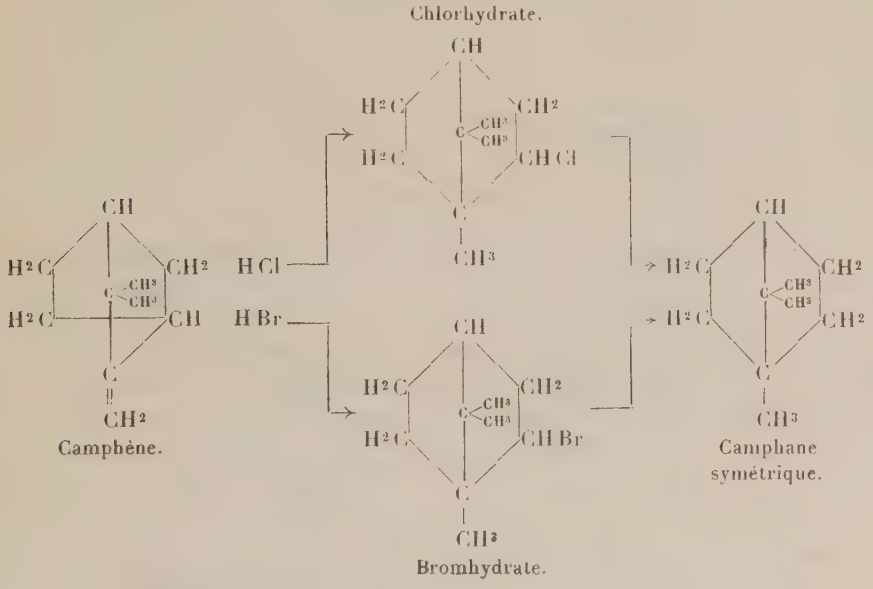
Énol
(à l'état d'acétate).

Camphénylone.

(1) Henderson, Heilbronn et How, *Chem. Soc.*, t. CV, 5, 1914, p. 1367-1372.

(2) Semmler, *Berichte*, t. XLII, 1909, p. 962.

Toutes les transpositions que nous avons jusqu'à présent passées en revue étaient produites par oxydation ou par l'intermédiaire des produits de l'oxydation du camphène. Mais il est d'autres moyens de produire la transposition camphène-camphre, c'est ce que l'étude de l'action des acides sur le camphène a montré. Les hydracides HCl HBr donnent avec le camphène des composés d'addition qui sont des dérivés de transposition. Par hydrogénation au sodium et à l'alcool absolu, ils se transforment en camphane inactif symétrique de P. F. = 152° (1). Cette transposition s'écrit




De même l'acide acétique (2) et (3) l'acide formique (4),

(1) Semmler, *Berichte*, t. XXXIII, 1900, p. 777 et 3424.

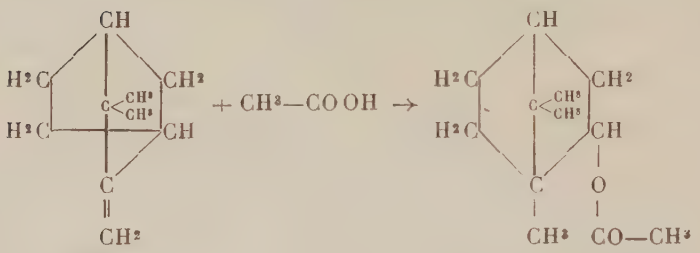
(2) Bertran et Wahlbaum, *Journal für praktische Chem.*, t. II, p. 49, D. R. P., 67255.

(3) Kondakow, *Journal für pratkische Chem.*, t. II, p. 65 et 223.

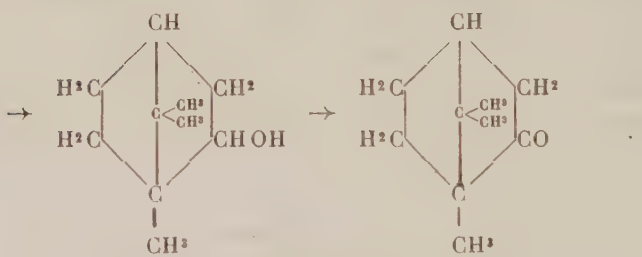
(4) Semmler et Meyer, *Berichte*, t. XLIV, 1911, p. 2012.

l'acide nitrique fumant (1) conduisent à des éthers d'un alcool de transposition : l'isobornéol. L'acide nitreux s'additionne aussi, mais il fonctionne surtout comme substituant du groupe Az $O^2$, l'hydrogène substitué étant brûlé d'autre part (2). La saponification des éthers oxygénés, à l'exception du nitrate de Bouveault que les alcalis scindent en acide nitrique et carbure, fournit l'isobornéol. On peut, par réduction à l'amalgame d'aluminium, transformer le nitrate en isobornéol.

*Formules des dérivations.*



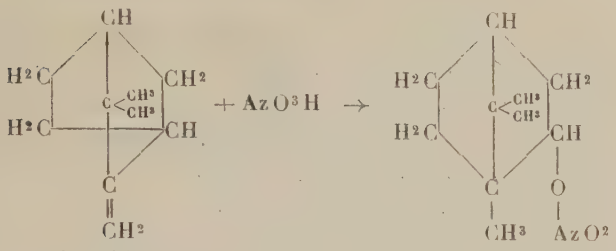

Camphène. Acétate d'isobornyle.



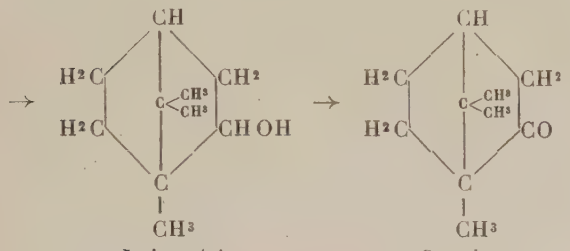

Isobornéol. Camphre.

(1) Bouveault, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, 1900, p. 535.

(2) Jagelki, *Berichte*, t. XXXII, p. 1498. — Blaise et Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 1900, p. 164 et suiv. — Lipp, *Annalen*, t. 399, 1913, p. 241; t. 402, 1914, p. 343.




Camphène. Nitrate d'isobornyle.




Isobornéol. Camphre.

HYDROGÉNATION.

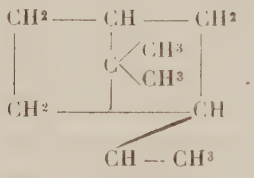
L'hydrogénation du camphène a été tentée par plusieurs auteurs. Sabatier et Senderens (1) l'ont réduit par distillation sur le nickel en milieu d'hydrogène. Le carbure $C^{10}H^{18}$ de $PE_n = 164^0$-$165^0$ qu'ils ont obtenu n'était pas solide ; il est à craindre qu'il y ait eu isomération. Zelinski (2) obtint par réduction du camphène en présence de nickel, un camphane solide de P. F. = $60^0$-$61^0$ qui constitue vraisemblablement l'isocamphane.

P. Lipp a repris l'hydrogénation avec beaucoup de minutie, cherchant à éviter toute cause de perturbation atomique (3). Il s'est placé dans des conditions de température auxquelles ne s'altère pas le camphène (conditions d'altération définies par Wallach dans *Terpene und*

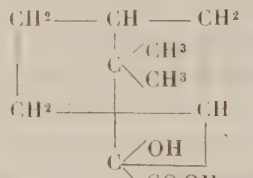
(1) Sabatier et Senderens, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXII, p. 1254.
(2) Zelinski, *Journ. Soc. phys.-chim. russe*, t. XXXVI, p. 768.
(3) P. Lipp, *loc. cit.*

*Campher* (Leipzig, 1909, p. 568), c'est-à-dire en dessous de 250°-270°. Lipp réduit à 190°-200°. Il obtient un camphane semi-solide, la partie solide en quantité prépondérante de P. F. = 61° à 67°, selon les échantillons du camphène initial. Comme dans la méthode de Sabatier, tout danger de transposition n'est pas écarté, on réduit aussi par la méthode de Fokin (1). On obtient dans certains cas du camphane actif, ce qui montre que l'asymétrie de la molécule est conservée. Parmi les produits d'oxydation de l'isocamphane, citons l'aldéhyde camphénylanique, l'acide camphénylanique (Mn $O^4$ K en solution acétique). L'acide azotique conduit à des produits neutres et acides.

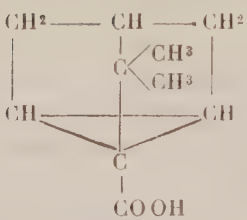
Citons parmi les premiers, la nitrite de camphényle, le nitrosite, la camphénylone. Parmi les produits acides, on obtient un acide à trois carboxyles très intéressant comme produit de rupture de deux cycles; l'*acide isocamphoronique*, non transposé, et l'acide carboxylapocamphorique transposé :



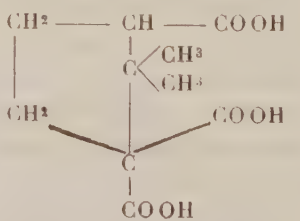
Isocamphane.



Acide oxycamphénylanique.

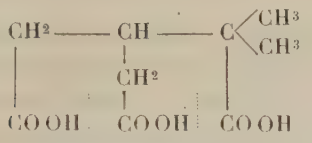


Acide tricyclénique.



Acide carboxylapocamphorique.

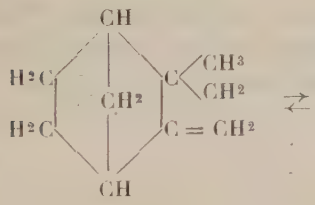
(1) Fokin, *Journ. Soc. phys.-chim. russe*, t. XXXIX, p. 607, et *Centralblatt*, t. II, 1907, p. 1324.



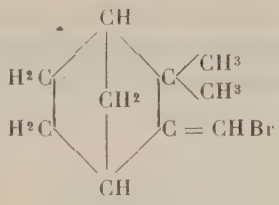
Acide isocamphoronique.

### HALOGÉNATION.

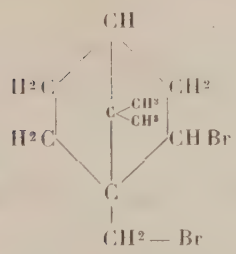
L'halogénation du camphène a été étudiée par Semmler (1) qui a montré que le brome jouait d'abord le rôle de substituant, avec mise en liberté d'HBr. Le monobromocamphène a conservé le type initial; il donne en effet du camphène par réduction. Le dibromocamphène est au contraire un bromhydrate de bromocamphène, du type transposé qui se réduit par l'hydrogène à l'état de camphane symétrique :



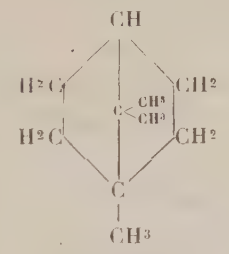
Camphène.



Bromocamphène.



Dibromocamphène.



Camphane.

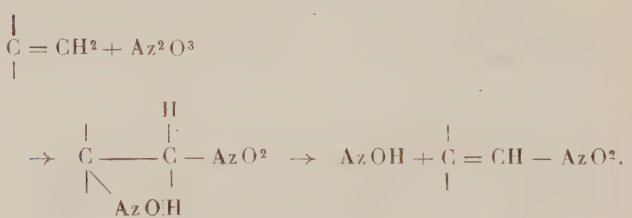
(1) Semmler, *Berichte*, t. XXXIII, 1900, p. 3425; t. XXXV, 1902, p. 1021.

Les formules que nous donnons ici n'étaient pas établies avec certitude. *Voir* en effet l'Ouvrage de SEMMLER, *Die ætherischen Œle*, paru en 1906. Quant à la chloruration du camphène, elle avait donné à Semmler (*loc. cit.*) surtout un trichlorocamphène.

### NITROSATION.

Nous pouvons rapprocher de l'action du brome sur le camphène, celle de $Az^2O^3$ qui conduisit Jagelki (1), Blaise et Blanc (2) et enfin Lipp (3), à l'obtention d'un dérivé nitré de substitution.

Ce dernier auteur a démontré la véritable nature de ce composé. La liaison double semi-cyclique du camphène ne se sature pas facilement et les éléments de $Az^2O^3$ ne s'y fixent probablement qu'à très basse température pour donner un nitrosite instable qui perd immédiatement le substituant tertiaire s'éliminant à l'état de Az OH avec 1 atome d'hydrogène emprunté au $CH^2$ primitif.




La liaison double se trouve régénérée avec substitution

(1) JAGELKI, *loc. cit.*

(2) BLAISE et BLANC, *loc. cit.*

(3) LIPP, *Centralblatt*, t. II, 1913, p. 1973; t. I, 1914, p. 879, et *Annalen*, t. 399, 1913, p. 241-260; t. 402, 1914, p. 343-364.

seulement latérale. L'ammoniaque alcoolique scinde le nitrocamphène en camphénylone et $CH^3 - Az\,O^2$, l'[illegible] est donc lié directement au carbone. C'est un vrai dérivé nitré. Par réduction alcaline et acide, il donne de l'aldéhyde camphénylanique et $Az\,H^3$, l'amalgame d'aluminium donne la camphénylaldoxime. Le deuxième produit de la nitrosation a pour formule $C^{10}\,H^{16}\,Az^2\,O^5$, c'est un produit dinitré de transposition. C'est le 2.oxy ωω dinitrocamphane. La présence du groupe $\overset{|}{\underset{|}{CH\,OH}}$ est démontrée par oxydation en milieu alcalin à l'état d'acide cétopinique. Ce deriner corps peut s'obtenir par action de $Az\,O^3\,H$ sur le nitrocamphène. La présence de l'acide cétopinique parmi les produits d'oxydation du camphène par $Az\,O^3\,H$ est expliquée par ces résultats expérimentaux. *Voir* Komppa (1).

Le nitro-camphène se transpose par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide bromhydrique. Cette transposition est de nature particulière parce que le substituant monovalent $Az\,O^2$ est lui-même instable et concourt à la transposition de l'édifice auquel il est attaché par sa tendance à former Az OH bivalent. Si l'on chauffe du nitrocamphène avec de l'acide sulfurique dilué, on obtient de l'acide tricyclène carbonique (2). C'est là un résultat final, Lipp est arrivé à élucider cette réaction compliquée. Il fait réagir de l'acide sulfurique concentré à froid sur le nitrocamphène. Il obtient un éther sufurique neutre. Cet éther sulfurique s'hydrolyse en acide hydroxamique, lequel d'une part se transforme facilement par action de $SO^4\,H^2$

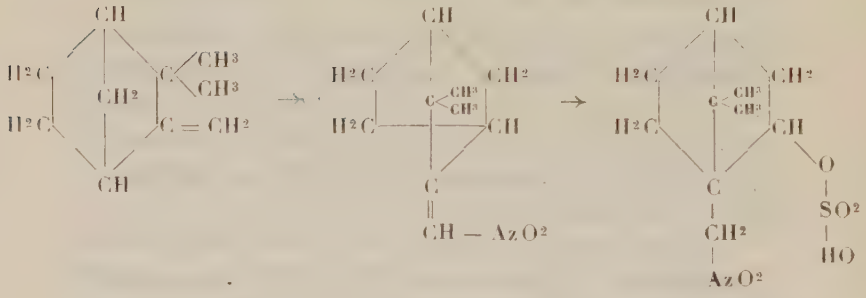
---

(1) Komppa, *Berichte*, t. XLIV, p. 863; *Centralblatt*, t. I, 1911, p. 1512.

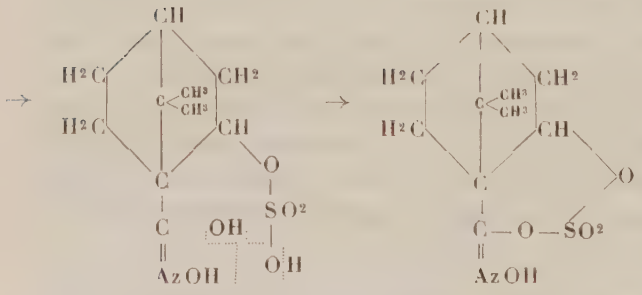
(2) Bredt et May, *Chem. Zeitung*, 1909, p. 1265, et *Centralblatt*, t. I, 1910, p. 440.

en sulfate d'hydroxylamine et acide tricyclénique et d'autre part, sous l'action de $AzO^2Na + HCl$, en acide 2-oxyapocamphane carbonique et acide cétopinique. Voici les diverses phases de ces intéressantes transpositions :

*Transpositions provoquées par* $SO^4H^2$.

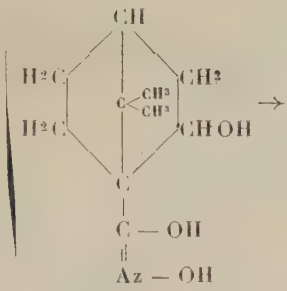


Camphène. Nitrocamphène. Sulfate acide hypothétique (dérivé nitré).

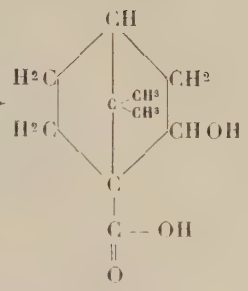


Sulfate acide hypothétique. Hydroxamique.

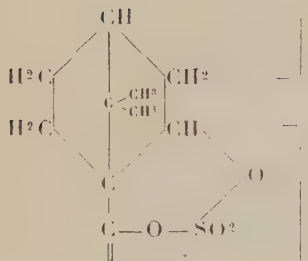
Sulfate neutre.



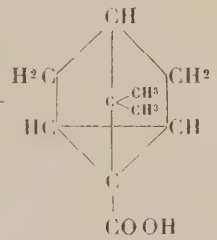
Acide hydroxamique.



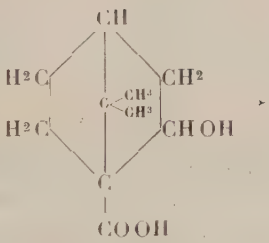
2-oxyapocamphane $CO^2$.



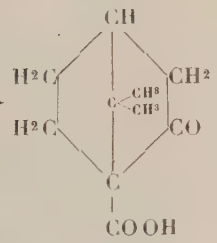
Sulfate neutre.



Acide tricyclénique.

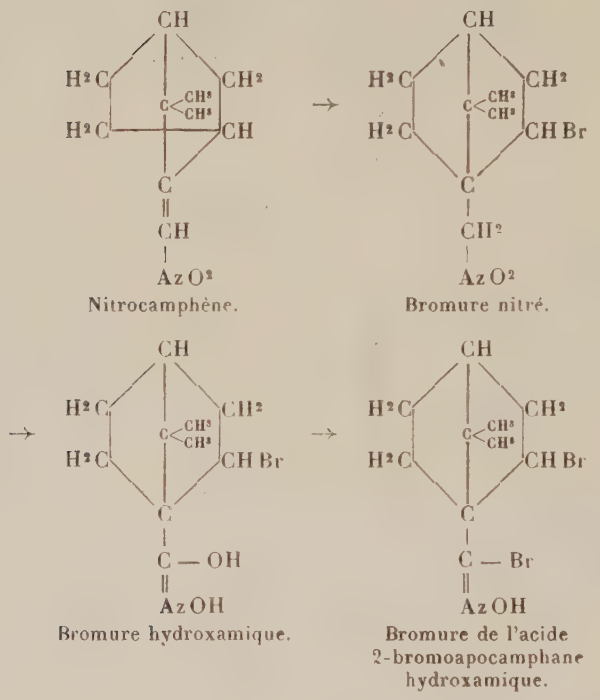


2-oxyapocamphane carbonique.



Acide cétopinique.

*Transpositions provoquées par* HBr.




Nitrocamphène. Bromure nitré. Bromure hydroxamique. Bromure de l'acide 2-bromoapocamphane hydroxamique.

Nous terminerons par le résumé des travaux synthétiques qui ont clos tous débats sur la constitution du camphène, de l'acide camphène-camphorique et de la camphénylone.

### Travaux synthétiques.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE CAMPHÈNE CAMPHORIQUE [1].

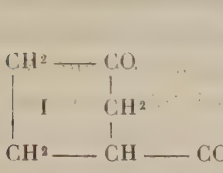
On part des éthers de l'acide 1.3-cyclopentanonecarbonique I [2], on condense l'éther éthylique avec Zn

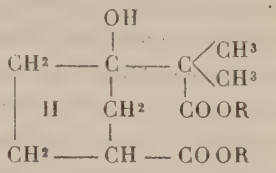
---

[1] Peter Lipp, *Berichte*, 1914, p. 871.

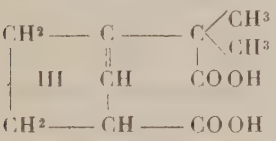
[2] *Voir* Kay et Perkin, *Chem. Soc.*, t. LXXXIX, 1906, p. 1643, et Haworth et Perkin, *Ibid.*, t. XCIII, 1908, p. 593.

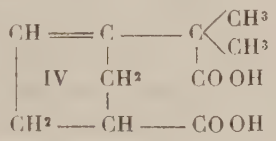
et l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle. On obtient le 1.3-carbo-éthoxycyclopentanol-isobutyrate d'éthyle II.



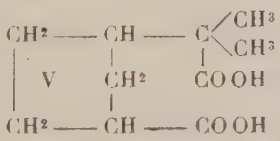


Déjà pendant la condensation, il y a déshydratation de l'éther β-oxy. Si l'on cherche à obtenir ce produit par déshydratation au $SO^4HNa$, on obtient à côté du 1.3-carbo-éthoxyclyclopentène-isobutyrate d'éthyle, un éther acide non saturé qui contient un carboxyle tertiaire encore éthérifié. Tous deux donnent par saponification avec la potasse alcoolique le même acide 1.3-carboxy-cyclopentène-isobutyrique pour lequel deux formules sont possibles III et IV.



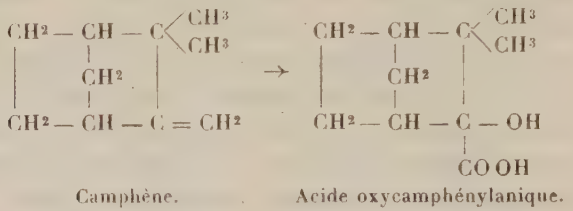


Si l'on hydrogène ces acides isomères par la méthode de Fokin-Willstätter, on obtient facilement et avec un rendement quantitatif, l'acide 1.3-carboxycyclopentyl-isobutyrique qui se montre absolument identique avec l'acide *d.-l.-cis.*-camphène-camphorique V.

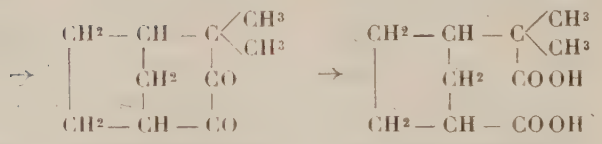


Nous devons conclure à l'extension préalable de l'un des noyaux pentagonaux en cycle hexagonal dans l'oxydation du camphène au permanganate de potassium, en liqueur alcaline.

Cette extension a été réalisée par S.-V. Hintikka par le passage de l'acide oxycamphénylanique à la carbocamphénylonone, puis à l'acide camphène-camphorique (1). Le sel de plomb de l'acide oxycamphénylanique donne par pyrogénation une dicétone jaune que l'auteur appelle *carbocamphénylonone* et qui ne possède plus le noyau du camphène. Elle donne en effet, par oxydation ménagée à l'eau oxygénée en solution acétique, de l'acide camphène-camphorique, ce qu'on peut exprimer ainsi qu'il suit :

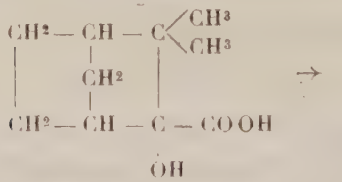


Camphène. Acide oxycamphénylanique.



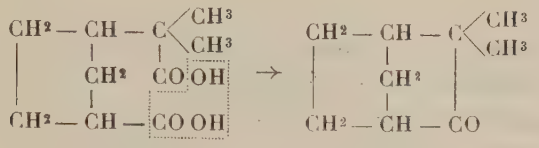
Carbocamphénylonone. Acide camphène-camphorique.

O. Aschan a réalisé la transformation directe de l'acide oxycamphénylanique en acide camphène-camphorique sans transition par oxydation du sel de soude à la potasse fondante (2).



(1) S.-V. Hintikka, *Berichte*, 1914, p. 512.
(2) O. Aschan, *Berichte*, 1914, p. 1121.

Terminons par la synthèse de la camphénylone de Komppa et Hintikka (1). On fait le sel d'ammoniaque de l'acide camphène-camphorique, puis par l'acétate de plomb, on le précipite à l'état de sel de plomb qu'on dessèche et qu'on pyrogène, d'où la camphénylone



Acide camphénique (à l'état de sel de Pb).

Camphénylone.

Tel était l'état de la question du camphène lorsque nous en avons repris l'étude. Nous avons observé de près l'halogénation (action du brome et du chlore), établi la constitution des dérivés monobromé et monochloré et trouvé une méthode de synthèse nouvelle pour introduire en chaîne latérale des substituants carbonés.

Cette méthode consiste dans l'action du trioxyméthylène sur le camphène en solution acétique; elle nous a conduit à l'obtention de l'acétate d'un alcool en $C^{11}$, base d'une série de composés homoterpéniques, à noyau camphénique bicyclique. Nous avons démontré que dans ces composés le noyau fondamental du camphène reste inaltéré et que le substituant carboné se place, ainsi que les halogènes et aussi le groupe $Az\,O^2$ sur l'extrême carbone de la liaison double.

Notre exposé comprendra deux parties essentielles :

1° Des généralités où, sans entrer dans des détails expérimentaux, nous donnerons une vue d'ensemble sur notre travail, essayant de grouper les faits constatés pour en tirer des lois.

---

(1) Komppa et Hintikka, *Berichte*, 1914, p. 1550.

2° Une partie expérimentale où nous étudierons la préparation et les propriétés principales des composés décrits.

Enfin, nous terminerons par un résumé et nos conclusions.

Cette étude a été conçue et complètement définie dans les laboratoires des fabriques de produits de chimie organique de Laire, à Calais. Je n'ai pu la mener à bien que grâce à la complète liberté d'action que M. E. De Laire m'a laissée dans mes recherches et à la bienveillance de M. J. Malet, directeur technique des fabriques de Laire à Calais. Je leur en adresse ici tous mes remercîments.

A mon vénéré Maître, M. Léon Boutroux, professeur de Chimie générale à l'Université de Besançon, je présente l'expression de ma reconnaissance pour l'éducation chimique qu'il m'a donnée, avec l'esprit de sa méthode.

C'est dans son cours et ses conférences, trop peu connus, que j'ai appris la chimie organique. Tout ce que j'ai pu faire, c'est à lui que je le dois. Que de fois, dans ma pensée, je lui ai fait l'hommage d'une difficulté vaincue.

Mon grand ami, M. Louis Zorn, chef des travaux chimiques à l'Université de Besançon, voudra bien se reconnaître dans les dosages et analyses qui ont précisé ce travail. Ne se souvient-il pas d'avoir guidé mes premiers pas?

# PREMIÈRE PARTIE.

## ÉTUDE THÉORIQUE D'ENSEMBLE.

---

### CHAPITRE I.

#### Généralités.

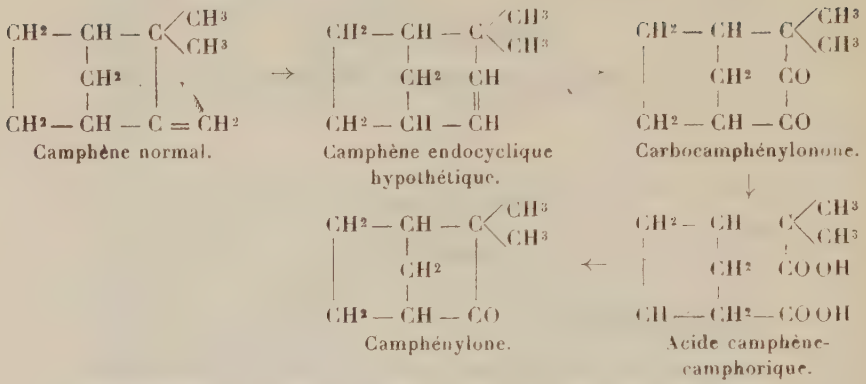
Le camphène présente deux tendances :

I. Il donne très facilement des composés anormaux par le jeu de plusieurs catégories de migrations moléculaires que nous avons désignées sous le nom de :

*a. Transposition camphène ⇌ camphre, réversible* (la plus importante et la plus fréquente de toutes). — Se produit dans le sens → par l'action des hydracides, des acides organiques avec ou sans catalyseur, par oxydation bichromatique; se produit dans le sens inverse ← par déshydratation de l'isobornéol et du bornéol, à partir aussi de la bornylamine.

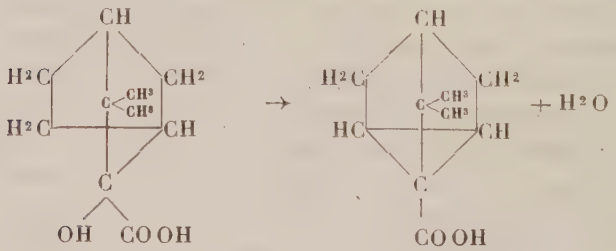
*b. Transposition endocyclique.* — Le noyau fondamental est modifié par l'extension de l'un des cycles en $C^5$ qui s'augmente du carbone Ω. Cette transposition s'opère à partir du camphène par oxydation permanganatique. Elle n'est perceptible dans ce cas, que par le produit de rupture : l'acide camphène-camphorique. On peut encore provoquer cette transposition à partir de l'acide oxycamphénylanique et isoler, soit le produit de dérivation endocyclique (carbocamphénylonone), soit en recueillir le produit de rupture, l'acide camphène-camphorique. Cette transposition est réversible puisqu'on peut revenir à la camphénoylone par pyrogénation du sel de plomb de

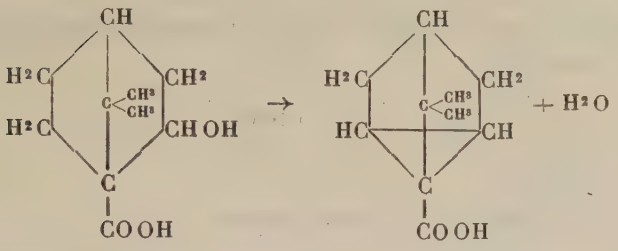
l'acide camphène-camphorique.



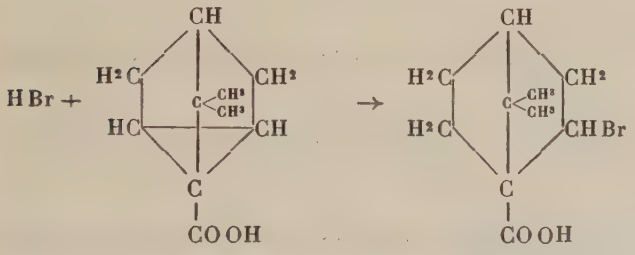

*c. Transposition tricyclénique.* — Celle-ci est directe à partir d'un dérivé vrai du camphène, l'acide oxycamphénylanique qui se déshydrate pour donner l'acide tricyclénique; elle se produit aussi par déshydratation à partir de l'acide 2-oxyapocamphane-carbonique, déjà transposé (transposition camphène-camphre). Dans ce dernier cas, on peut transposer en sens inverse par action de HBr, ainsi que Bredt et May l'ont montré (Bredt et May, *Chem. Zeit.*, t. XXXIII, 1909, p. 1265, et t. XXXIV, 1910, p. 65).

On obtient d'abord l'acide 2-bromoapocamphane-carbonique, puis l'acide 2-oxyapocamphane-carbonique, puis l'acide cétopinique.

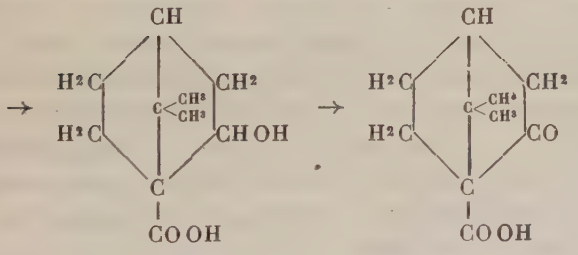




Acide 2-oxyapocamphane carbonique. Acide tricyclénique.



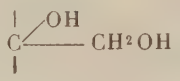
Acide tricyclénique. Acide 2-bromoapocamphane carbonique.



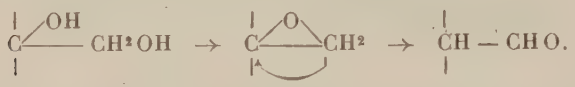
Acide 2-oxyapocamphane carbonique. Acide cétopinique.

*d. Transposition latérale.* — Ce n'est pas à proprement parler une transposition, c'est la transformation

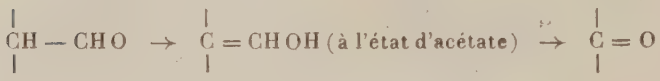
obtenue, par exemple, dans la déshydratation du camphène-glycol



à l'état d'aldéhyde camphénylanique



Le retour au type camphène est possible par énolisation

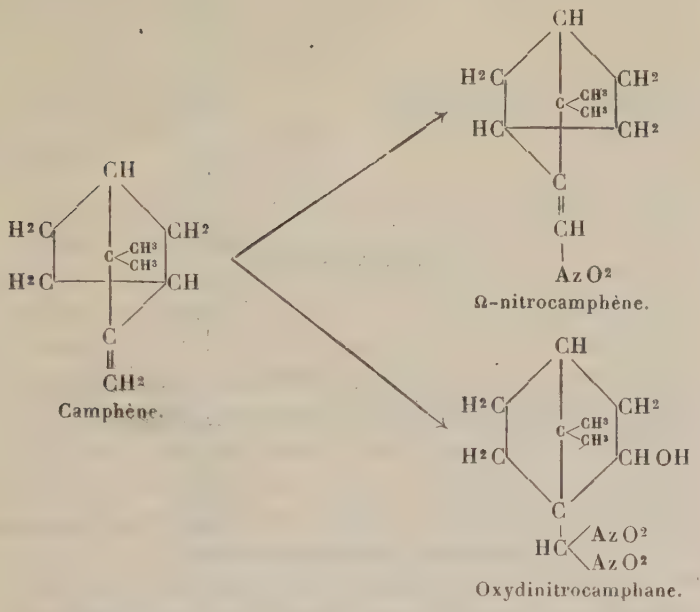


II. Le camphène donne aussi des composés normaux d'addition et de substitution. Nous nous occuperons plus spécialement de ces derniers. Il semble bien, contrairement à l'opinion de Semmler [1] que toutes les réactions de substitution, actuellement connues, se font dans le $CH^2$ méthénique, dont l'un des atomes d'hydrogène possède une grande mobilité. Le fait avait été démontré par Lipp pour le nitrocamphène. Nous l'avons généralisé aux dérivés halogénés, bromé et chloré et à un composé synthétique nouveau : le méthylol camphène. Tous ces corps sont des Ω-dérivés.

Souvent d'ailleurs, il y a concomitance des deux ordres de phénomènes et il se fait à la fois un dérivé normal et un dérivé de transposition. Ainsi dans la nitrosation, à côté de l'Ω-nitrocamphène, Lipp avait déterminé le composé $C^{10}H^{16}Az^2O^5$ comme le 2-oxy-Ω-Ω-dinitro-

[1] Voir *Berichte*, t. XXXIII, p. 3425, et t. XXXV, 1021.

camphane

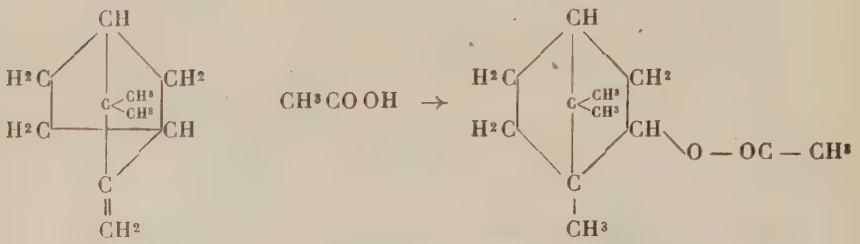



C'est le cas aussi dans notre réaction d'acétylation. On sait depuis longtemps [1] que le camphène s'acétyle en présence d'acide acétique dans diverses conditions. Cette acétylation est une fixation des éléments de l'acide acétique, avec passage au type camphre. Il ne s'agit pas du jeu normal de la liaison double semi-cyclique, mais d'une transformation profonde. Dans des conditions d'expérience très voisines, mais en présence de trioxyméthylène, nous avons réalisé une autre acétylation, sans altération du noyau fondamental, et avec élimination d'eau. La présence d'un peu d'eau paraît jouer un rôle important dans l'acétylation de transposition.

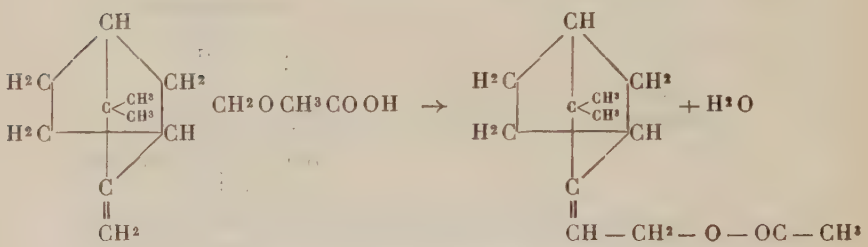
---

[1] Bertram et Walhbaum, *loc. cit.*

Voici l'expression schématique des deux réactions :

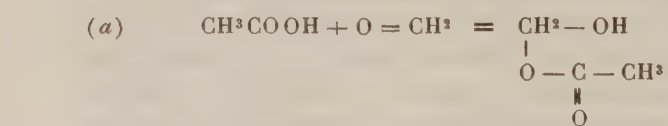


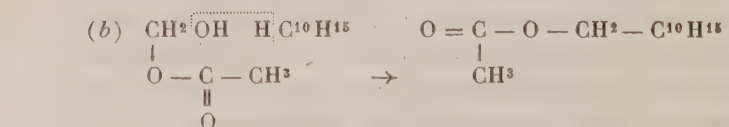

Addition transposante.




Addition avec élimination d'eau.

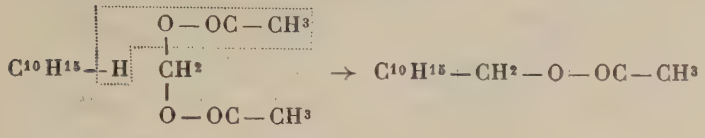
La seconde réaction peut s'expliquer par la formation préalable d'acétate de méthylène glycol (hypothétique), cet acétate réagissant ensuite sur le camphène, molécule à molécule, pour donner de l'eau et l'acétate d'un alcool en $C^{11}$.



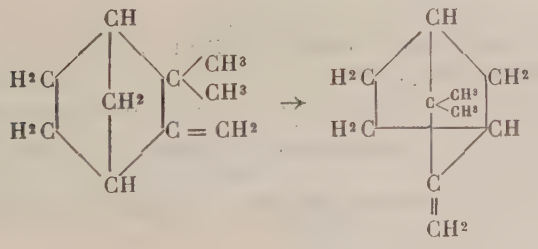

On peut encore imaginer qu'il se forme de l'acétate neutre de méthylène qui, opposé au camphène, conduirait

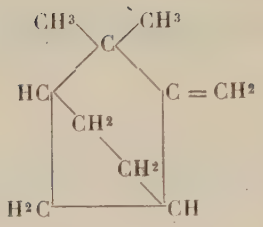
au même acétate d'alcool homoterpénique, par élimination d'acide acétique

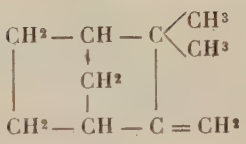


L'explication ainsi donnée est toute théorique et n'a qu'une valeur didactique, car en réalité l'action de l'acétate de méthylène que nous avons essayée est nulle, soit qu'on le fasse réagir seul sur le camphène, soit qu'on y associe l'acide acétique. L'introduction d'un groupe carboné dans la molécule du camphène nous a permis, par des réactions classiques régulières, la préparation d'un grand nombre de combinaisons de fonctions diverses. Pour les nommer, nous proposons une nomenclature nouvelle, ayant pour base le noyau en $C^9$ de la camphénylone ou plutôt du carbure bicyclique saturé, le camphénylane. Cette nomenclature nous a été imposée pour nous permettre d'établir la filiation des produits préparés. Nous tenons beaucoup à ne lui donner qu'un caractère tout à fait provisoire, ces corps rentrant dans la classe des composés nucléaires pour lesquels il n'y a pas encore de nomenclature officielle. Bredt et Grignard ont posé des bases sur lesquelles il reste à s'entendre.

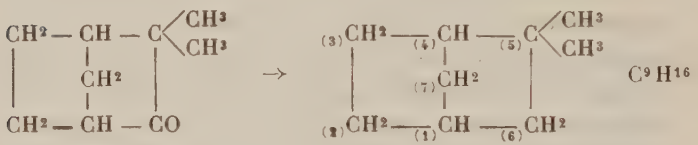
Examinons la formule classique du camphène que nous considérons comme démontrée (Wagner).







Que nous l'écrivions d'une façon ou d'une autre, selon les nécessités de nos démonstrations, cette formule comporte un système à deux noyaux avec double liaison semi-cyclique le réunissant à un groupe $CH^2$. Coupons la liaison double par une oxydation normale. Nous obtenons ainsi la camphénylone qui représente l'une des combinaisons oxygénées du camphénylane fondamental



Camphénylone. Camphénylane.

Hâtons-nous de dire que nous avons essayé en vain la réduction de la camphénylone par la réaction de Clemmenssen (1). La camphénylone n'est pas réductible dans ces conditions. Déjà Komppa a signalé la difficulté de sa réduction par l'hydrogène produit par action du sodium sur l'alcool (2).

---

(1) Clemmenssen, *Berichte*, t. XLVI, II, 1913, p. 1837, et t. XLVII, 1914, p. 62.

(2) Nous signalons un cas très curieux de réduction. L'action de $Mg\langle^{I}_{CH^3}$ sur la camphénylone est normale et conduit à l'alcool $=C\langle^{OH}_{CH^3}$ (méthylcamphénylol de Tschugaeff). Au contraire,

Enlevons par la pensée au camphénylane hypothétique, 1 atome d'hydrogène sur le carbone voisin de celui qui porte les $CH^3$ gemmés (6). Nous aurons le radical $C^9H^{15}$ ou camphénylène, base de tous les composés hydrocamphéniques normaux, tels par exemple l'aldéhyde et l'acide camphénylaniques, qui deviennent dans notre terminologie le méthylal-6-camphénylène et le méthyloïque-6-camphénylène. Le dihydrocamphène normal ou isocamphane devient le méthyl (6) camphénylène.

Enlevons maintenant au camphénylane 2 atomes d'hydrogène sur le même carbone (6); le radical bivalent ainsi obtenu s'appellera le *camphénylidène*. Le camphène qui est un dérivé de ce camphénylidène est le camphénylidène-6-méthane $= C = CH^2$. Les dérivés halogénés de substitution sont le camphénylidène-6-bromométhane et le camphénylidène-6-chlorométhane.

Ces noms s'appliquent, ainsi que nous le démontrerons plus loin, respectivement au bromo- et au chlorocamphène. Le premier de ces deux composés était bien connu et très étudié (*voir* notre Introduction historique).

L'Ω-nitro-camphène de Jagelki, Blaise et Blanc et Lipp sera le camphénylidène-(6)-nitrométhane.

Nos premières bases étant jetées, nous pourrons désigner d'après ces principes, les composés décrits dans ce travail.

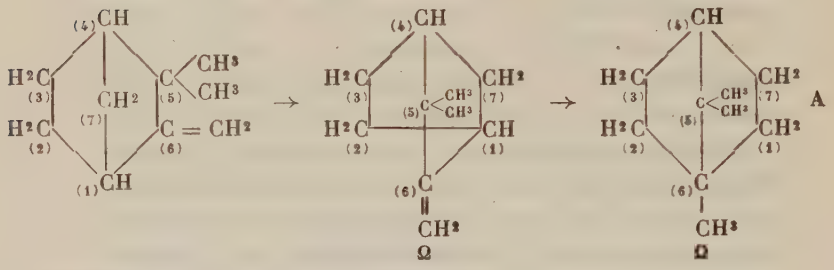
Pour les produits de transposition, nous respecterons autant que possible la numération et la terminologie de Bredt.

Bredt conserve dans le noyau transposé la même nu-

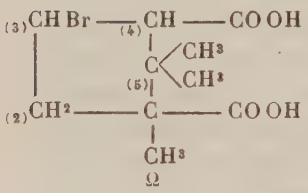
---

$Mg\langle^{Br}_{C^2H^5}$ donne le camphénylol $= CH\,OH$ avec dégagement de $C^2H^4$. La réaction parallèle a été signalée par Konowalow avec la fenchone (Konowalow, *Centralblatt*, t. II, 1906, p. 312.

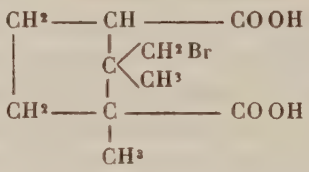
mération que dans le camphène initial. Le groupe méthyle issu du méthylène est marqué Ω, les 2-méthylgemmés π. Voici d'ailleurs des exemples pris sur les acides camphoriques substitués :



Camphène. Camphane.

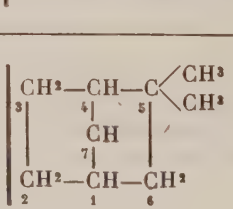


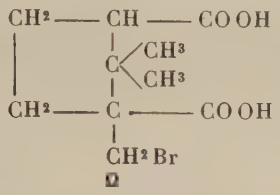
Acide 3-bromocamphorique.



Acide π-bromocamphorique.

**Tableau**

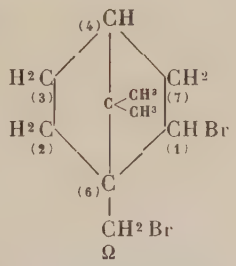
| NOM DU PRODUIT OU RADICAL. | | FORMULES DÉVELOPPÉES. | CONSTANTES PHYSI | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Commun. | Nouvelle terminologie. | | État phys. | P. E. | P. F. | α |
| | Camphénylane |  | | | | |



Acide Ω-bromocamphorique.

Dans le noyau camphanique complet (à deux cycles, *fig.* A), la figure étant symétrique, les positions 1 et 2, 3 et 7 sont équivalentes.

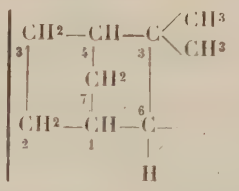
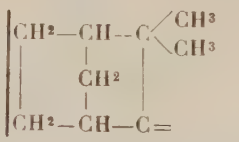
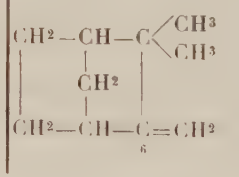
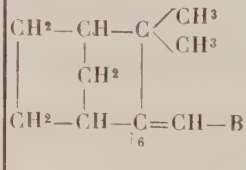
Le dibromocamphène est le 1 ou 2-bromo-Ω-bromocamphane

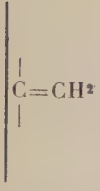
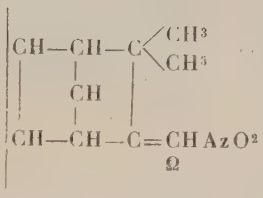
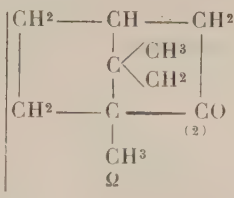
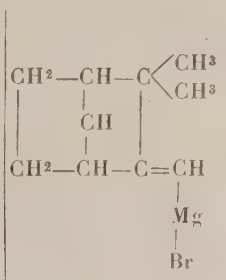
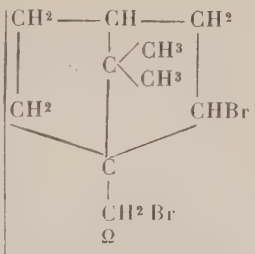


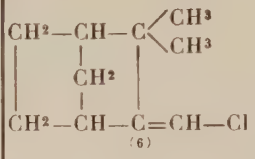
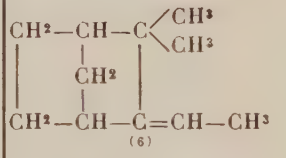
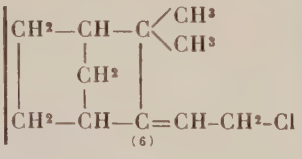
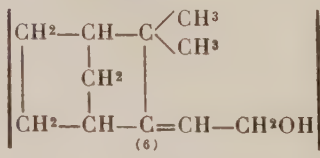
Nous exposons dans le Tableau qui suit l'ensemble des produits que nous avons étudiés.

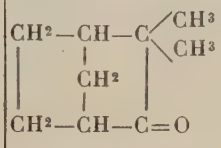
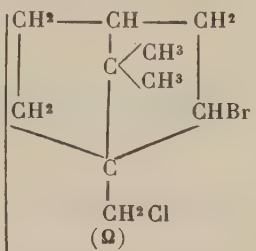
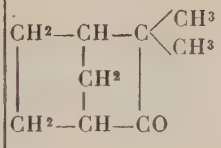
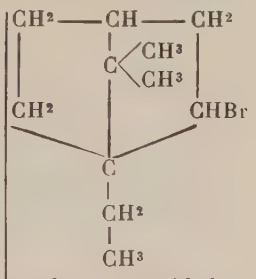
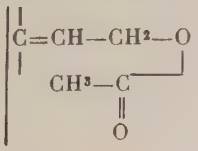
**osés décrits.**

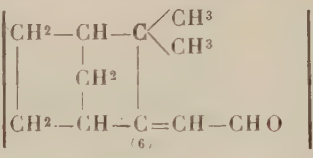
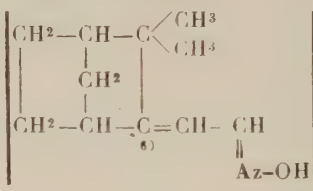
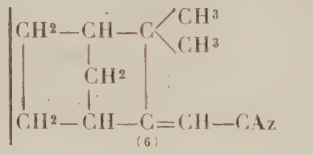
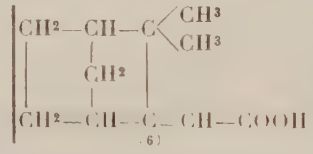
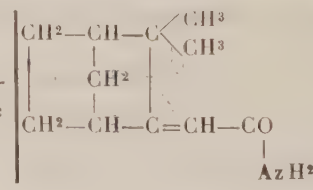
| VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale. | EXEMPLE de dérivation normale. | EXEMPLE de transposition. |
|---|---|---|
| | | |

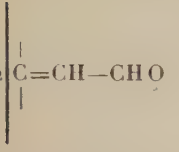
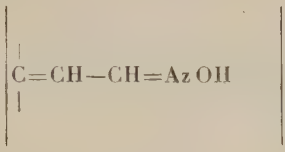
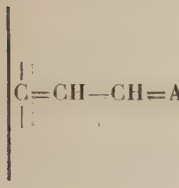
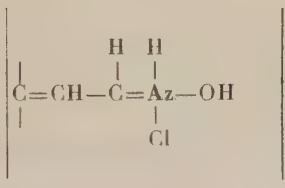
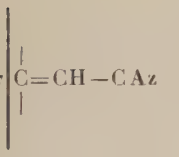
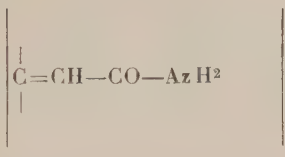
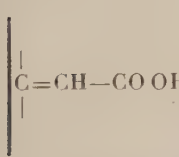
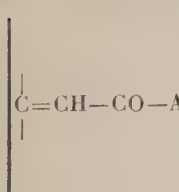
| NOM DU PRODUIT OU RADICAL. | | FORMULES DÉVELOPPÉES. | CONSTANTES PHYSIQU | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Commun. | Nouvelle terminologie. | | État phys. | P. E. | P. F. | αD |
| | Camphénylène (radical hypothétique) monovalent |  | | | | |
| | Camphénylidène (radical hypothétique) divalent |  | | | | |
| Camphène | Camphénylidène-(6)-méthane |  | Sol. | 158/60 | 45 50 | +58, |
| Bromo-camphène | Camphénylidène-(6)-bromométhane |  | Liq. | 115/15 | | +68, |

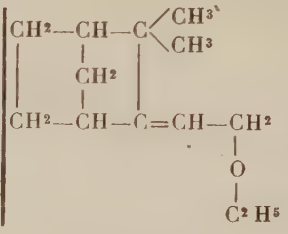
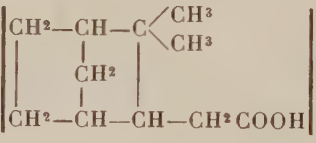
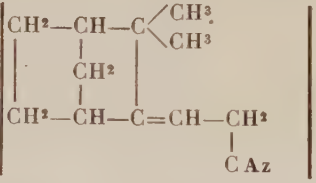
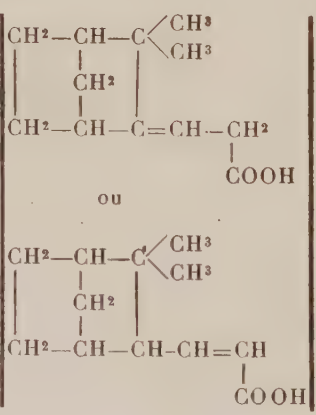
| | VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale. | EXEMPLE de dérivation normale. | EXEMPLE de transposition. |
|---|---|---|---|
| | | | |
| | | | |
| |  |  |  |
| 65 | |  |  Dibromocamphène ou 2-bromo-Ω-bromocamphane. |

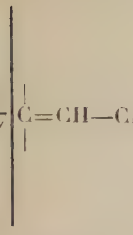
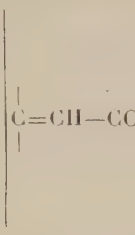
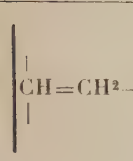
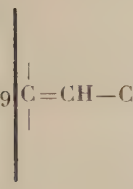
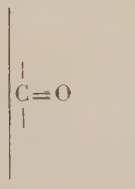
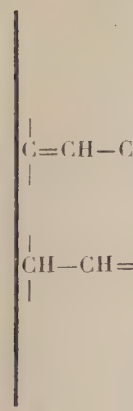
| NOM DU PRODUIT OU RADICAL. | | FORMULES DÉVELOPPÉES. | CONSTANTES PHYSIQUE | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Commun. | Nouvelle terminologie. | | État phys. | P. E. | P. F. | αD. |
| Chloro-camphène | Camphénylidène-(6)-chlorométhane |  | Liq. | 95/15 | | +37 |
| Méthyl-camphène | Camphénylidène-(6)-éthane |  | Liq. | 178 | | +4 |
| Chloro-méthyl-camphène | Camphénylidène-(6)-chloroéthane |  | Liq. | 110/15 | | +27, |
| Camphène-méthylol | Camphénylidène-(6)-éthanol |  | Liq. | 135/17 | | +45 |

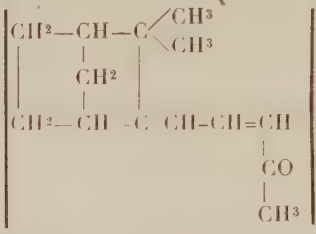
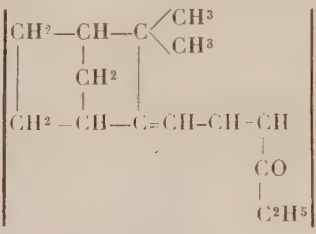
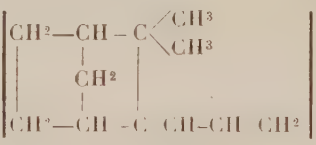
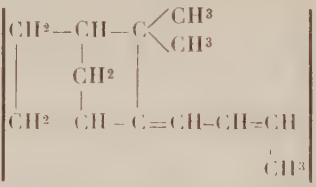
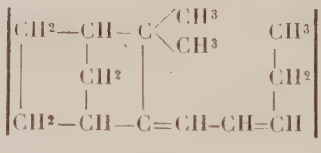
| | VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale. | EXEMPLE de dérivation normale. | EXEMPLE de transposition. |
|---|---|---|---|
| 1916 | $C=CHCl$ |  |  Chlorobromocamphène ou 2-bromo-Ω-chloro-camphane. |
| 1884 | $C=CHCH^3$ |  |  2-bromo-Ω-méthyl-camphane. |
| 1920 | $C=CH-CH^2Cl$ | $C=CH-CH^2-CH^2-CH=C$ | Pas de dérivé anormal |
| 1887 | $C=CH-CH^2OH$ |  | Pas de dérivé anormal |

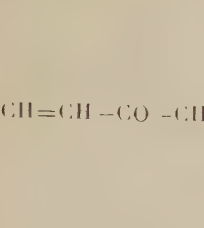
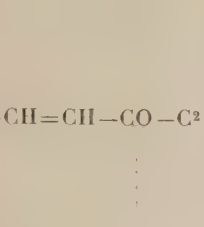
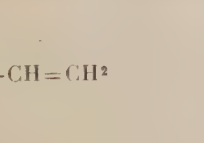
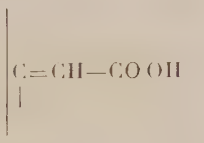
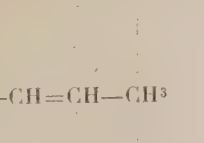
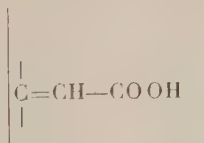
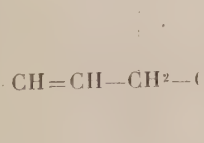
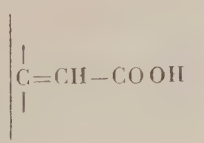
| NOM DU PRODUIT OU RADICAL. | | FORMULES DEVELOPPÉES. | CONSTANNES PHYSIQUES. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Commun. | Nouvelle terminologie. | | État phys. | P. E. | P. F. | $\alpha D$, |
| Camphène-méthylal | Camphénylidène-(6)-éthanal |  | Liq. | 130/12 | | +72.5 |
| Oxime du camphène-méthylal | Camphénylidène-(6)-éthane-oxime |  | Liq. | 160/15 | | |
| Cyano-camphène | Camphénylidène-(6)-éthane-nitrile |  | Liq. | 140/10 | | +110 |
| Acide camphène-carbonique | Camphénylidène-(6)-éthanoïque |  | Sol. | 181/19 | 125 | +106.6 |
| Amide camphène-carbonique | Camphénylidène-(6)-éthane-amide |  | Sol. | | 192 | |

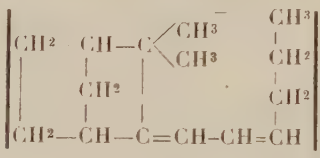
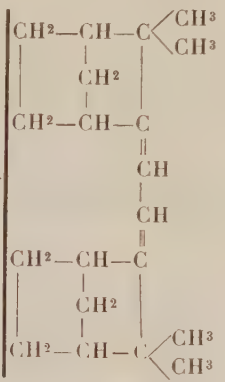
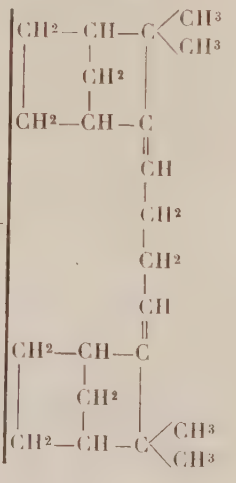
| VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale. | EXEMPLE de dérivation normale. | EXEMPLE de transposition. |
|---|---|---|
|  |  | Pas de dérivé anormal |
|  |  | Pas de dérivé anormal |
|  |  | Pas de dérivé anormal |
|  | | Pas de dérivé anormal |
|  | | Pas de dérivé anormal |

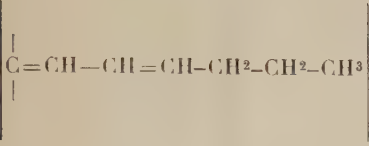
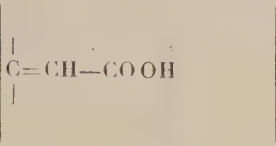
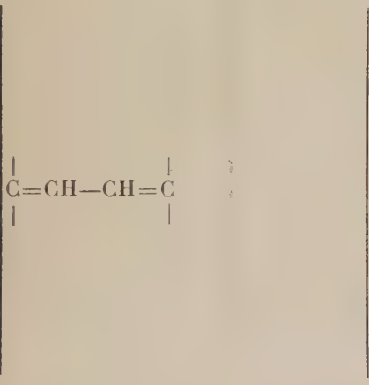
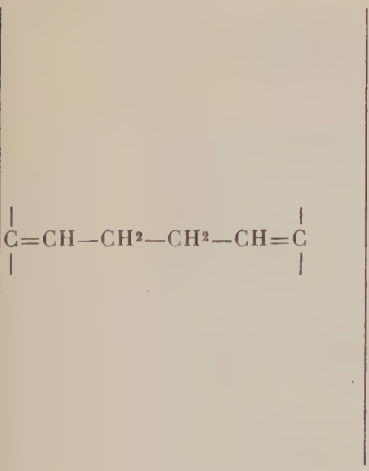
| NOM DU PRODUIT OU RADICAL. | | FORMULES DÉVELOPPÉES. | CONSTANTES PHYSIQU | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Commun. | Nouvelle terminologie. | | État phys. | P. E. | P. F. | αD |
| Ethoxy-camphène-méthylol | Camphénylidène-(6)-éthane-oxy-éthane |  | Liq. | 230 | | |
| Iso-camphane-carbonique | Camphénylène-(6)-éthanoïque |  | Sol. | 165/20 | 76 | ± 0 |
| Cyano-méthyl-camphène | Camphénylidène-(6)-propane-nitrile |  | Liq. | 140/12 | | +61,2 |
| Acide méthyl-camphène-carbonique | Camphénylidène-(6)-propanoïque ou camphénylène-(6)-propénoïque |  | Sol. | 185/24 | 100 | +41,1 |

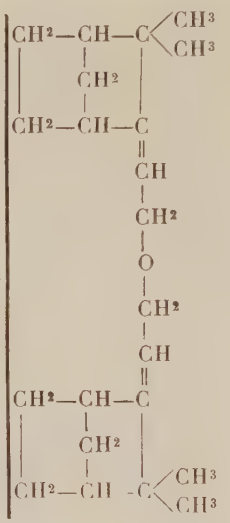
| VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale. | EXEMPLE de dérivation normale. | EXEMPLE de transposition. |
|---|---|---|
|  |  | Pas de dérivé anormal |
|  | | Pas de dérivé anormal |
|  |  | Pas de dérivé anormal |
|  | | |

| NOM DU PRODUIT OU RADICAL. | | FORMULES DÉVELOPPÉES. | CONSTANTES PHYSIQ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Commun. | Nouvelle terminologie. | | État phys. | P. E. | P. F. | αD |
| Camphène-buténone | Camphénylidène-(6)-penténone |  | Liq. | 160/12 | | |
| Camphène-penténone. | Camphénylidène-(6)-hexénone |  | Liq. | 175/12 | | |
| Éthényl-camphène | Camphénylidène-(6)-propène |  | Liq. | 203<br>205 | | +76, |
| Propényl-camphène | Camphénylidène-(6)-butène |  | Liq. | 230 | | +70 |
| Butényl-camphène | Camphénylidène-(6)-pentène |  | Liq. | 240 | | +80 |

| | VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale. | EXEMPLE de dérivation normale. | EXEMPLE de transposition. |
|---|---|---|---|
| o |  | Semi-carbazone | Pas de dérivé anormal |
| 58 |  | Semi-carbazone | Pas de dérivé anormal |
| 21 |  |  | Pas de dérivé anormal |
| 19 |  |  | Pas de dérivé anormal |
| 05 |  |  | Pas de dérivé anormal |

| NOM DU PRODUIT OU RADICAL. | | FORMULES DEVELOPPÉES. | CONSTANTES PHYSIQ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Commun. | Nouvelle terminologie. | | État phys. | P. E. | P. F. | αD |
| Pentényl-camphène (sesqui-camphène) | Camphénylidène-(6)-hexène |  | Liq. | 255 | | +73. |
| Déhydrodi-camphène | Dicamphénylidène-(6)-éthane |  | Sol. | | 181 | |
| Déhydrodi-(méthyl-camphène) | Dicamphénylidène-(6)-butane |  | Liq. | 210/25 | | +67,3 |

| | VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale. | EXEMPLE de dérivation normale. | EXEMPLE de transposition. |
|---|---|---|---|
| 00 |  |  | Pas de dérivé anormal |
| |  | | Pas de dérivé anormal |
| 52 |  | | Pas de dérivé anormal |

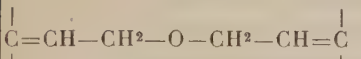
| NOM DU PRODUIT OU RADICAL. | | FORMULES DÉVELOPPÉES. | CONSTANTES PHYSIQU | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Commun. | Nouvelle terminologie. | | État phys. | P. E. | P. F. | $\delta$ D. |
| | Camphénylidène-(6)-étbane-oxyéthane-camphénylidène-(6) |  | Liq. | 235/25 | | +60, |

## CHAPITRE II.

### Stabilisation du noyau du camphénylane.

Les produits que nous avons étudiés ou préparés sont tous des camphènes substitués. Nous avons comparé leurs propriétés à celles du camphène générateur pour nous rendre compte du retentissement plus ou moins profond des diverses substitutions sur l'allure générale des réactions. Nous avons pu observer de grands changements dans les aptitudes réactionnelles des dérivés obtenus, touchant les phénomènes de transposition dont la molécule du camphène était le siège.

L'oxydation permanganatique nous ayant démontré le parallélisme de constitution des chloro, bromo, méthy-

| | VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale. | EXEMPLE de dérivation normale. | EXEMPLE de transposition. |
|---|---|---|---|
| 83 |  | | Pas de dérivé anormal |

camphène, nous avons cherché à réaliser avec ces corps, les camphres Ω chloré, bromé, méthylé correspondants. Nous les avons donc soumis à l'action du mélange chromique ($Cr^2 O^7 K^2 + SO^4 H^2$) et constaté leur inertie vis-à-vis de cet agent d'oxydation. Cette inertie nous montrait que l'alourdissement de la molécule si mouvante du camphène lui conférait une stabilité plus grande. Nous avons pensé tout d'abord que la stabilisation obtenue était absolue et cette opinion fut encore fortifiée par les vains essais de chlorhydratation des trois dérivés nommés plus haut. Si l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, à froid, ou à la température normale de 15° dans les chloro, bromo ou méthylcamphène, on ne produit aucun changement, il n'y a pas d'augmentation de poids, ni élévation de température. La transposition opérée par

l'acide chlorhydrique sur le camphène ne joue donc pas sur ses dérivés.

Nous avons alors pensé que Semmler s'était trompé en affirmant que l'acide bromhydrique se fixait sur le bromocamphène pour donner le dibromocamphène trans posé. Nous avons refait son expérience et le résultat fut une confirmation pure et simple. Le bromocamphène ne se chlorhydrate pas, mais il fixe parfaitement une molécule d'acide bromhydrique en passant au type camphre.

Nous avons constaté la même fixation élective du gaz acide bromhydrique sur les chloro, bromo et méthylcamphène. Il ne s'agit pas là d'une simple saturation de la liaison double, c'est un déplacement atomique provoqué par H Br qui permet en même temps sa fixation. Nous avons vu que la même transposition par H Br avait été observée par Lipp sur l'Ω-nitrocamphène. Nous n'avons pas comparé les propriétés de ce dernier corps à nos camphènes substitués, à cause de la nature spéciale du substituant qui est lui-même instable et susceptible de modifier sa valence d'attache avec le carbone Ω. L'acide bromhydrique transpose aussi l'acide tricyclénique en dérivé camphanique par addition, avec rupture d'un cycle. Il serait intéressant d'étudier dans ce cas l'action de l'acide chlorhydrique.

Peut-être ce privilège réactionnel de l'acide bromhydrique est-il une conséquence de sa grandeur moléculaire. Le déplacement atomique qui conduit à la molécule transposée est probablement dû à l'action d'un atome, ou d'un système d'atomes lourds, capables d'orienter différemment l'équilibre du système. Dans tous les cas, l'hydrogène acide n'intervient pas dans le déplacement d'équilibre puisqu'il se porte sur le $CH^2$.

La réactivité des agents de transposition décroît avec leur poids moléculaire HBr pesant 81, intervenant par Br = 80 donne une réaction totale.

$CH^3$ COOH pesant 46, intervenant par $CH^3$ COO = 45 donne une réaction partielle; HCl pesant 36,5 pouvant intervenir par Cl = 35,5 ne donne aucune réaction. L'oxydation bichromatique n'apporte qu'un atome de O = 16 dans la molécule, aussi est-elle inopérante sur les molécules stabilisées.

La réactivité apparaît à nouveau pour les substitués plus complexes, tels par exemple le chlorure de l'alcool en $C^{11}$, méthylcamphène chloré, appelé dans notre terminologie : camphénylidène-6-chloroéthane.

Ce composé s'oxyde au mélange chromique en donnant l'aldéhyde et l'acide correspondants : *plus de transposition, mais oxydation normale, en chaîne latérale.* Il est probable qu'avec un oxydant approprié on arriverait à réaliser la même oxydation sur le méthylcamphène, dont le $CH^3$ est moins réactionnel.

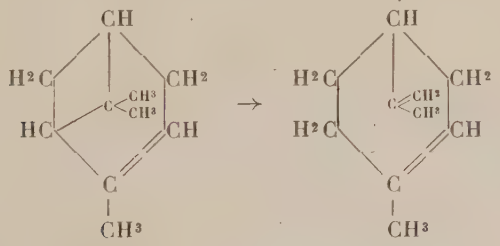
Écrivons en série les composés précités pour bien nous pénétrer de leurs réactions. Nous y joindrons le camphène générateur.

| NATURE du composé. | CHAINE LATÉRALE développée. | RÉACTIONS COMPARÉES. Oxydation bichromatique. | H Cl. | $CH^3CO\,OH$. | H Br. |
|---|---|---|---|---|---|
| Camphène | $-C=CH^2$ | Camphre (transposition) | Chlorhydrate (transposition) | Acétate d'iso-B (transposition) | Brombydrate (transposition) |
| Chloro-camphène | $-C=CH-Cl$ | Nulle (stabilisation) | Nulle (stabilisation) | N'a pas été étudiée. | Bromhydrate (transposition) |
| Bromo-camphène | $-C=CH-Br$ | Nulle (stabilisation) | Nulle (stabilisation) | Acétylation très partielle (stabilisation) | Bromhydrate (transposition) |
| Méthyl-camphène | $-C=CH-CH^3$ | Nulle (stabilisation) | Nulle (stabilisation) | Acétylation très partielle (stabilisation) | Bromhydrate (transposition) |
| Chloro-méthyl-camphène | $-C=CH-CH^2Cl$ | Déviation aldéhyde et acide $C^{11}$. Pas de transposition, mais oxydation normale en chaîne latérale. | Nulle (stabilisation) | N'a pas été étudiée. | Nulle (stabilisation) |

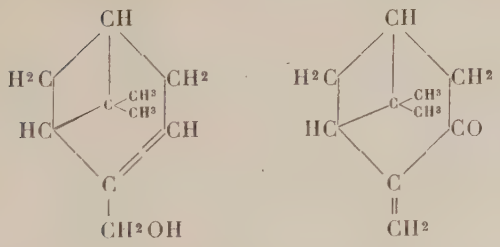
Oxydation de rupture au $MnO^4K$ établissant le parallélisme constitutionnel : *Camphénylone*.

Le dernier exemple nous montre que la stabilisation vis-à-vis de HBr est devenue totale par l'alourdissement du substituant. En allongeant la chaîne latérale (carbures diéthyléniques issus de l'aldéhyde en $C^{11}$) on obtient une série de carbures en $C^{12}$, $C^{13}$, $C^{14}$ et $C^{15}$ qui tous ont donné à l'oxydation bichromatique un mélange d'aldéhyde et d'acide en $C^{11}$ par coupure à la double liaison ordinaire, la liaison mixte (semi-cyclique) restant inaltérée, de même que la structure camphénique.

Il y a dans la littérature chimique des exemples de stabilisation comparables à ceux-ci, en particulier dans la série terpénique. Le pinène est très altérable et sous l'influence des acides, même dilués, à froid et à chaud, il tend vers une forme plus stable : limonène ou dérivés, par ouverture du noyau tétragonal.




Pinène. Limonène.



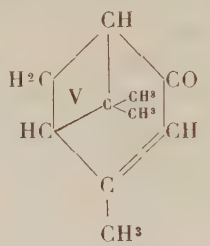

Myrténol. Pinocarvone.

Or il existe dans la nature un alcool $C^{10}H^{16}O$, le myrténol contenu étant l'essence de myrte et qui ne diffère du pinène que par substitution d'un $CH^2OH$ à $CH^3$, ce

qui suffit à stabiliser le noyau interne tétragonal et à diminuer considérablement l'instabilité du système (1).

La même chose a été remarquée avec la pinocarvone (2), dérivée du pseudo-pinène.

La verveinone de Kerschbaum et Blumann et Zeitschel qui possède le schéma V se comporte au contraire comme le pinène. Elle n'est pas stable aux acides et tend vers la forme monocyclique ou ses produits de dégradation : acétone et méthylcyclohexénone (3).




A rapprocher de ces faits la remarque de Wallach et Wienhaus sur le méthyl isobornéol (4) issu de l'action de $CH^3$ Mg.I sur le camphre. Le méthylisobornéol chauffé avec $SO^4HK$ se déshydrate en homocamphène de $P.E_n$ = 166°-168° qui ressemble au camphène, mais fond plus bas P.F. = 28°. La transposition camphène ← camphre ne joue plus dans ce cas, ainsi qu'on le démontre par l'oxydation qui conduit à l'acide 2-oxycamphane-2-carbonique. Cet acide-alcool, chauffé avec $PbO^2$ et $SO^4H^2$ dilué, donne du camphre, ce qui prouve bien qu'il n'y a pas eu de retour au type camphène par déshydratation.

---

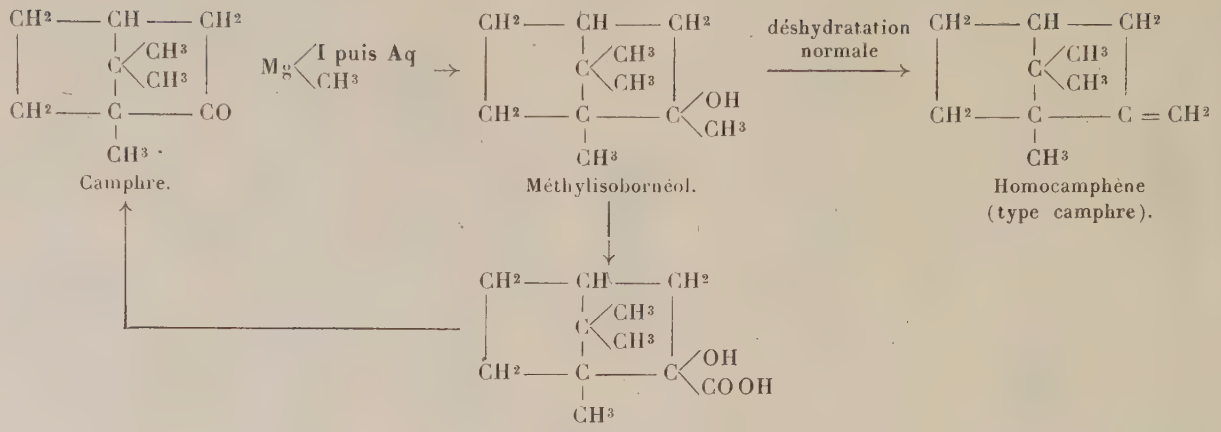
(1) Semmler, *Berichte*, t. XL, 1907, p. 1366.

(2) Wallach, *Annalen*, t. 346, p. 227.

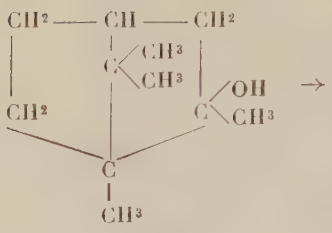
(3) A. Blumann et O. Zeitschel, *Berichte*, 1913, p. 1178.

(4) Wallach et Wienhaus, *Centralblatt*, 1907, p. 1748, et *Annalen*, t. 353. 1907, p. 209-227.

*Formules des dérivations.*

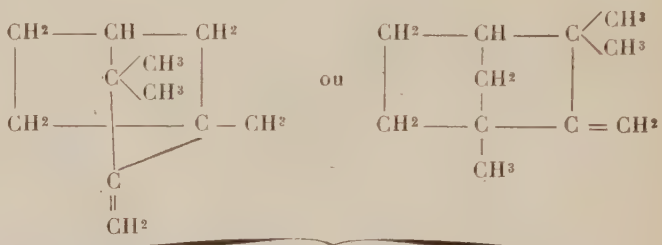


La déshydratation avec retour au type camphène aurait donné le méthyl-(1)-camphène, non encore décrit.



Méthylisobornéol.

déshydratation transposante →



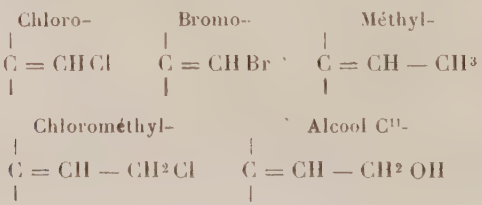
Homocamphène méthyl-(1)-camphène (type camphène).

## CHAPITRE III.

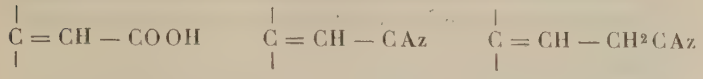
### Réactions observées sur l'ensemble des composés décrits.

#### *a.* — Étude de l'action du permanganate de potasse sur les camphènes substitués.

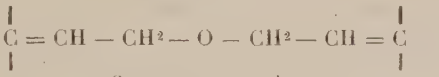
L'oxydation au permanganate de potasse des camphènes substitués a été un précieux moyen d'investigation. Nous avons obtenu dans presque tous les cas étudiés de la camphénylone, par rupture de la liaison double. Exemples :



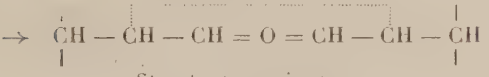
Acide $C^{11}$- Nitrile $C^{11}$- Nitrile $C^{12}$-



Les composés à deux noyaux camphéniques, tels que l'éther-oxyde symétrique en $C^{22}$ et un carbure en $C^{22}$ issu du chlorure d'alcool $C^{11}$ par action du sodium ou du Mg = magnésium se sont montrés au contraire très stables vis-à-vis d'une solution aqueuse de permanganate, même à la température du bain-marie. Ces corps sont pourtant biéthyléniques. Dans le cas de l'oxyde symétrique, on peut imaginer que ce renforcement de la stabilité vis-à-vis des oxydants est dû à une structure oxonique, que nous donnons ci-après, en regard de la structure normale.

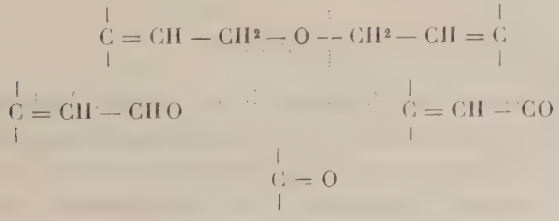


Structure normale.



Structure oxonique.

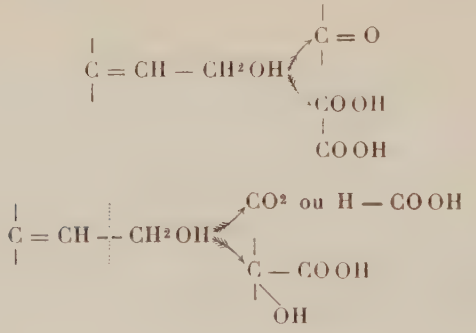
On peut, au contraire, dégrader cette molécule par étapes, jusqu'à la camphénylone en l'oxydant d'abord au mélange chromique. L'oxydation est encore lente et difficile, mais elle se fait bien et conduit à un mélange d'acide et d'aldéhyde en $C^{11}$. L'acide ainsi obtenu, soumis à l'oxydation permanganique, se dégrade ensuite en camphénylone.



L'oxydation permanganatique a donné lieu à des remarques intéressantes touchant le transposition endocyclique.

Nous avons vu qu'on pouvait, en opérant dans les conditions d'Aschan, recueillir comme produit principal l'acide camphène-camphorique $C^{10}H^{16}O^4$. Nous avons obtenu cet acide dans deux cas, à partir de l'alcool $C^{11}$, abondamment, et à partir du méthylcamphène, en faible quantité.

L'oxydation de l'alcool $C^{11}$ a été faite d'abord au permanganate à 5 pour 100 en présence de carbonate de soude Il se fait : 1° de la camphénylone et de l'acide oxalique; 2° le carbone Ω est brûlé et le reste en $C^{10}$ s'hydroxyle régulièrement pour donner l'acide oxycamphénylanique de P.F. = 184°.



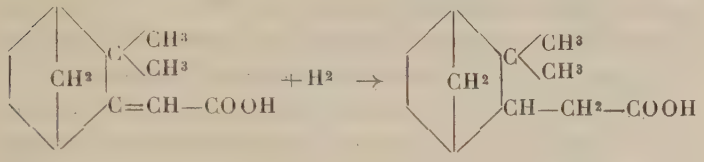
Dans un milieu fortement alcalin (soude caustique), il n'y a plus d'acide oxy, mais on recueille beaucoup d'acide camphène-camphorique de P.F. = 135°.

*b.* — Réductions.

Nous avons, dans le cours de ce travail, hydrogéné plusieurs composés. En premier lieu, nous avons réduit l'acide éthylénique en $C^{11}$, à l'état d'acide $C^{11}$ saturé. L'acide obtenu est un dérivé de l'isocamphane, homo-

logue de l'acide camphénylanique. Il est stable vis-à-vis du permanganate de potasse et par ce moyen on peut le séparer des traces d'acide éthylénique qui le souillent.

Cette réduction a été faite au moyen de l'hydrogène provenant de l'action de l'alcool amylique sur le sodium.

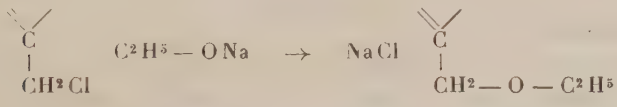



Le chlorure d'alcool $C^{11}$ a été soumis à l'hydrogénation par la réaction de sodium sur l'alcool absolu. De cette façon, Semmler a réduit :

1° Le chlorure de myrtényle à l'état de pinène;

2° Le chlorure de l'alcool perillique à l'état de limonène.

Dans le premier cas, cet auteur avait observé une partielle alcoylation (1), réaction secondaire ici,




qui devient prépondérante et exclusive dans la réduction du chlorure d'alcool en $C^{11}$.

Nous n'avons observé aucune trace de réduction, le méthylcamphène prévu ne s'est pas formé, mais seulement l'éthoxy-ol. Nous avons varié en vain les conditions de la réduction.

L'éthoxy-ol a été identifié avec le produit vrai de l'alcoylation obtenu par copulation du chlorure d'alcool avec l'alcoolate éthylique de sodium préalablement préparé, il ne subsiste donc aucun doute sur ce point.

(1) Semmler et Bartelt, *Berichte*, t. XL, 1907, p. 1366.

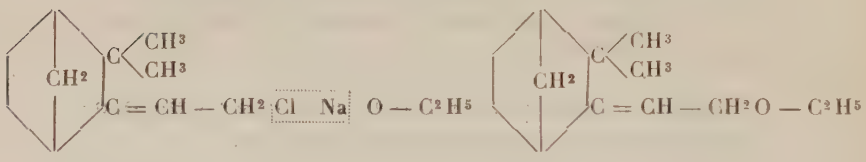
Semmler, dans le travail cité, attribuait la partielle alcoylation au voisinage de la double liaison.

La double liaison n'a pas été touchée, ainsi qu'en témoigne l'oxydation permanganatique de l'éther-oxyde qui donne la camphénylone et l'oxydation au mélange chromique qui conduit à l'acide en $C^{11}$.

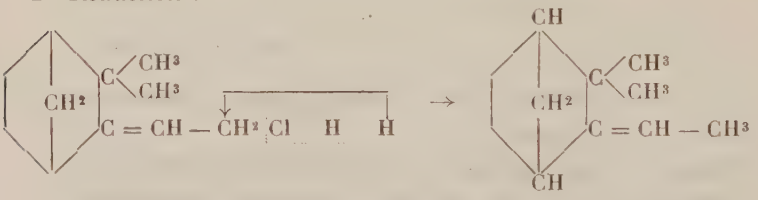
Nous avons réalisé le passage du chlorure d'alcool au méthylcamphène par réduction au zinc et acide chlorhydrique dilué. Il y a en même temps hydrolyse et formation d'alcool, de sorte que ce moyen est plutôt un mode de formation.

*Formules des réactions.*

1° *Alcoylation* (action de sodium sur alcool absolu) :




2° *Réduction :*



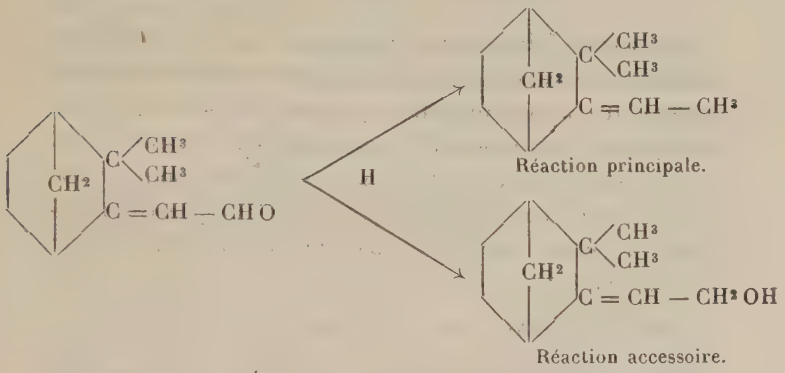

L'aldéhyde en $C^{11}$ s'est montré parfaitement réductible par la méthode assez récente imaginée par Clemmenssen [1] (Zn amalgamé et H Cl dilué).

Cette réduction, conduite avec soin, ne donne pas lieu à résinification, mais on ne peut empêcher une autre

---

[1] Clemmenssen, *Berichte*, t. XLVI, II, 1913, p. 1837; t. XLVII, 1914, p. 67.

réduction, c'est le passage de CHO à $CH^2-OH$, de sorte qu'il faut purifier le carbure obtenu par distillation sur le sodium.




A remarquer que le chlorure d'alcool et l'aldéhyde $C^{11}$ conduisent tous deux à un méthylcamphène beaucoup moins actif et partiellement racémisé.

### *c.* — Halogénation.

Nous avons étudié la bromuration et la chloruration du camphène. Nous avons démontré que les dérivés monohalogénés de substitution ont des structures parallèles et que le brome et le chlore sont placés dans le méthylène. Nous avons montré que le dichlorocamphène n'existe pas, contrairement à l'opinion de Semmler. Nous avons étudié l'action du brome sur différents composés de la série, dans aucun cas, nous n'avons obtenu de composé cristallisé bien net à l'exception toutefois des dérivés d'addition chlorés et bromés du bromocamphène et du chlorocamphène.

L'acide en $C^{11}$ prend du brome, mais péniblement et avec formation presque immédiate de H Br. Si l'on traite par un alcali, on obtient une huile qui présente les carac-

tères du bromocamphène probablement engendré par la réaction

$$C^{10}H^{15} - COOH + Br^2 = HBr + CO^2 + C^{10}H^{15} - Br.$$

Nous avons fait réagir le brome sur le sel de soude en solution aqueuse, observé un dégagement de $CO^2$ et décoloration. Il y a une quantité de résines, de sorte qu'on ne peut étudier exactement le phénomène. Le dosage de brome donne une trop faible teneur en brome, 90 pour 100 de la théorie. Ces réactions n'ont pas la précision des autres. L'action du brome sur le sel de soude peut s'exprimer ainsi

$$C^{10}H^{15} - COONa + Br^2 = NaBr + CO^2 + C^{10}H^{15}Br.$$

L'halogénation (Br) de l'alcool en $C^{11}$ donne un produit dibromé incristallisable et indistillable. Le carbure $C^{20}$ (déhydrodicamphène) et le carbure $C^{22}$ se broment sans netteté.

*d.* — Influence de l'allongement de la chaine latérale sur certaines propriétes.

L'acide en $C^{11}$ se pyrogène assez facilement, sans aucune addition de réactif étranger en donnant $CO^2$ et du camphène, de P. F. = 45°-46° et que nous tenons pour le camphène semi-cyclique pur.

L'acide en $C^{12}$ se pyrogène beaucoup plus difficilement.

Le nitrile en $C^{11}$ traité à la potasse alcoolique s'hydrate à l'état d'amide correspondant. Pas d'ammoniac libéré.

Le nitrile en $C^{12}$ s'hydrate directement au stade définitif acide, avec dégagement de $AzH^3$. Nous n'avons pas retrouvé d'amide non saponifié.

L'acide en $C^{11}$ ne s'hydroxyle pas, nous n'avons pu préparer, quelles que fussent la dilution du permanganate et les précautions prises, l'acide diol, il y a toujours eu coupure à la liaison double.

L'acide en $C^{12}$ se coupe très partiellement et paraît s'hydroxyler. Mais sa constitution n'est pas absolument certaine. Il est probablement mélangé d'acide dérivé de l'isocamphane, par déplacement de sa liaison double, cet acide n'appartenant pas à notre série. Aussi ne pouvons-nous guère tirer de conclusions de nos comparaisons.

*e.* — Quelques remarques sur l'énolisation des aldéhydes.

Semmler et ses élèves ont montré que les aldéhydes qui possèdent, à côté du groupe aldéhyde CHO, un $CH^2$ ou un CH sont susceptibles de s'énoliser (1). Il y a passage de la forme $-CH^2-CHO$ à la forme $\overset{|}{C}=CH\,OH$. Cette énolisation se fait par acétylation et c'est le terme acétylé qui est obtenu à l'état stable. Les énols ne sont en général pas connus à l'état libre. Exceptionnellement, Tiffeneau (2) a préparé le méthylanisyléthénol

$$C^6H^4\begin{cases} O-CH^3 \\ C=CH\,OH \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{cases}$$

Semmler a montré que les énols de la forme

$$\begin{array}{l} | \\ C=C=CH\,OH \\ | \end{array}$$

avec deux carbones quaternaires ne sont pas susceptibles d'existence (3). Le citral, dont la terminaison de chaîne est $-C=CH-CHO$, devrait donner un acétate d'énol

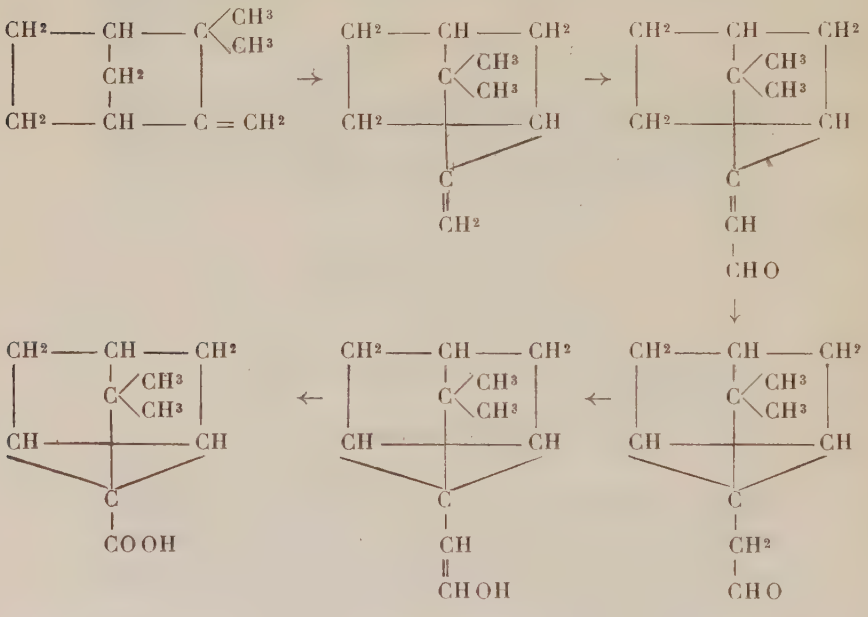
$$\overset{|}{C}H^3$$

constitué ainsi. Or il s'énolise, mais les produits issus de cet énol ne sont plus le citral ou le géraniol, mais deux

(1) Semmler, *Berichte*, t. XLII, I, 1909, p. 584.
(2) Tiffeneau et Daufresne, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLV, p. 639.
(3) Semmler et Schoszberger, *Berichte*, t. XLIV, I, 1911, p. 991.

isomères formés par migration d'hydrogène. Cette migration d'hydrogène, facile à réalier en chaîne grasse, n'a pas joué dans l'essai d'énolisation de notre aldéhyde en $C^{11}$. La terminaison de chaîne étant $\overset{|}{C} = CH - CHO$, l'énol eût été $\overset{|}{C} = C = CH\,OH$.

Nous pensions que peut-être il y aurait transposition tricyclénique, ce qui nous aurait conduit par dégradation à l'acide tricyclène carbonique, d'après les schémas hypothétiques suivants :



Il n'en est rien, l'aldéhyde ne s'énolise pas, ce qui confirme la remarque de Semmler sur la non-susceptibilité d'existence des énols à deux carbones quaternaires. Au contraire, l'aldéhyde en $C^{11}$ s'acétyle parfaitement par l'anhydride acétique pour donner l'acétate du diol correspondant à l'aldéhyde (hydrate).

*f.* — Synthèses au moyen des combinaisons organo-magnésiennes de Grignard.

Nous avons fait dans notre travail, le plus large et le plus utile emploi des réactions magnésiennes. Elles nous ont permis de réaliser d'intéressantes synthèses. Nous avons fait d'une part les magnésiens à faible teneur en carbone

| | | | |
|---|---|---|---|
| I | Br | Br | Br |
| \| | \| | \| | \| |
| Mg | Mg | Mg | Mg |
| \| | \| | \| | \| |
| $CH^3$ | $C^2H^5$ | $C^3H^7(n)$ | $C^4H^9(n)$ |

que nous avons opposés à l'aldéhyde en $C^{11}$. Les alcools théoriquement possibles se sont montrés très peu stables et se sont déshydratés par simple distillation dans le vide. Les carbures obtenus, à deux liaisons éthyléniques, ont été étudiés sous le rapport de leurs produits de dégradation par oxydation bichromatique.

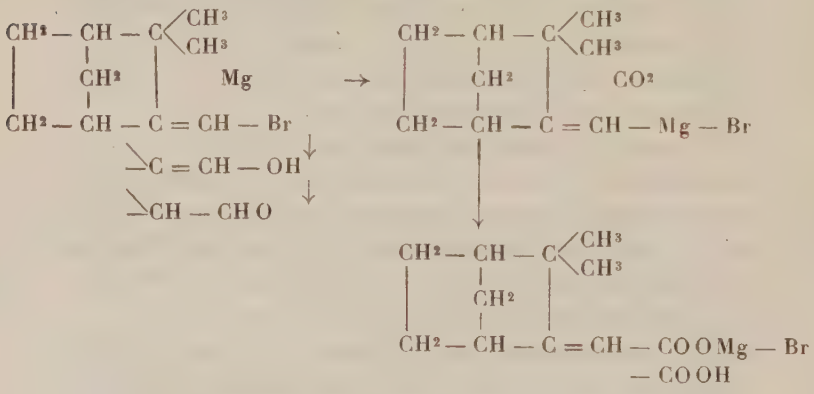
Le carbure obtenu par action du chlorure de butyle-magnésium normal, sur l'aldéhyde en $C^{11}$, a pour formule brute $C^{15}H^{24}$. Nous le nommons *sesquicamphène*. C'est un sesquiterpène diéthylénique, à noyau camphénique et sa préparation constitue la première synthèse régulière d'un carbure de cette classe (à base camphénique).

Nous avons essayé aussi de préparer les magnésiens à forte teneur en carbone dérivés du bromocamphène, du chlorocamphène et du chlorométhylcamphène.

Pour réaliser la préparation du magnésien du bromocamphène, nous avons suivi les indications données par Barbier et Grignard pour l'obtention des acides camphanecarbonique [1]. Conditions à observer : dilution et adjuvant.

[1] *Bull. Soc. chim.*, t. IV, 1914, p. 15-26.

On dissout du bromure d'éthyle dans le bromocamphène en dissolution dans l'éther anhydre. La réaction qui tend à se bloquer ne peut ainsi s'arrêter et s'entretient par la formation continue de $\begin{matrix}Br\\|\\Mg,\\|\\C^2H^5\end{matrix}$ lequel n'est pas gênant dans la suite des opérations. Le magnésium disparaît peu à peu. On fait passer un courant de $CO^2$ sec et l'on obtient un mélange d'acide en $C^{11}$ et d'acide propionique. La constitution du bromocamphène se trouve encore affirmée par cette expérience. Le bromocamphène est le bromure de l'alcool énolique hypothétique correspondant à l'aldéhyde camphénylanique; le chlorocamphène en est le chlorure.




On a identifié l'acide de synthèse ainsi obtenu avec l'acide issu de l'oxydation par le bichromate + acide sulfurique de l'alcool et de l'aldéhyde en $C^{11}$. L'acide pouvant être dégradé jusqu'à la camphénylone, les rapports de tous ces corps se trouvent parfaitement établis.

Il n'y a pas que du magnésien formé dans cette action du magnésium sur le bromocamphène. Comme cela est déjà bien connu, le magnésium réagit sur les molécules

lourdes halogénées à la façon du sodium dans la réaction de Würtz. Ainsi, par exemple, le chlorure de benzyle donne à côté du dérivé magnésien normal, le dibenzyle

$$C^6H^5 - CH^2 - \boxed{Cl \quad Mg \quad Cl} - CH^2 - C^6H^5$$

d'où

$$MgCl^2 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Nous avons obtenu par application du même processus, un déhydroditerpène en $C^{20}$

$$C^{10}H^{15} - \boxed{Br \quad Mg \quad Br} - C^{10}H^{15}$$

d'où

$$MgBr^2 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C^{10}H^{15} \\ | \\ C^{10}H^{15} \end{matrix}$$

Nous avons essayé de faire le magnésien du chlorure d'alcool en $C^{11}$ dans les conditions précisées plus haut par Barbier et Grignard (*loc. cit.*). La réaction chauffe, il y a apparence de copulation. Par traitement au gaz carbonique sec, à froid, on n'obtient, après le traitement classique, aucune trace d'acide en $C^{11}$. Les portions neutres distillées contiennent un produit bien défini, à point d'ébullition élevé et que l'analyse détermine comme un dérivé provenant du doublement du radical $C^{11}H^{17}$. La chose est confirmée par l'application au chlorure d'alcool $C^{11}$ de la réaction de Würtz. En solution éthérée, à température ordinaire, il y a en quelques jours, précipitation de Na Cl. Après traitement des éthers et distillation, on trouve un produit identique comme point d'ébullition et densité, à celui que nous avait donné le magnésium. Donc il ne se forme pas de dérivé magnésien.

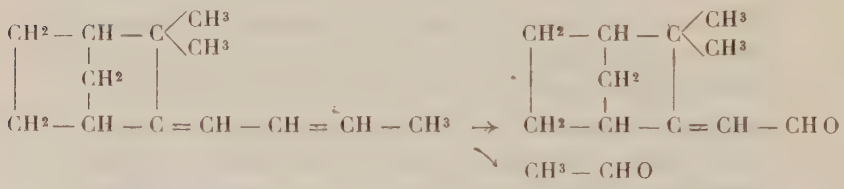
Le chlorocamphène ne nous a pas donné de dérivé magnésien. Pour terminer cet exposé général, nous dirons quelques mots de phénomènes d'oxydation spontanée que nous avons observés sur les carbures diéthyléniques dérivés de l'aldéhyde en $C^{11}$ et sur un éther-oxyde de l'alcool en $C^{11}$.

Les carbures diéthyléniques décrits n'ont qu'une existence éphémère, ils se scindent par une autoxydation lente.

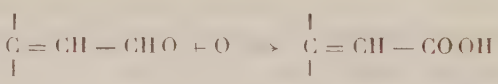
La lumière semble favoriser cette destruction et l'accélère certainement, mais elle n'est pas nécessaire pour la provoquer. Des produits conservés dans l'obscurité se sont altérés de même.

Dans tous les cas, il se fait tout d'abord les deux aldéhydes.

Si l'on abandonne longtemps les produits autoxydés, l'oxydation tend vers les acides. Ecrivons, par exemple, l'autoxydation du carbure en $C^{13}$.



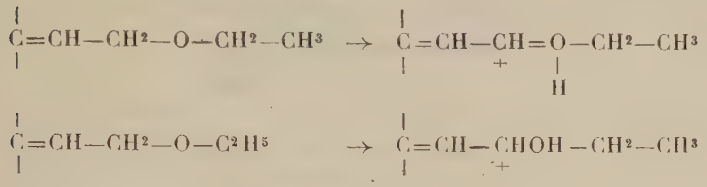
Puis



L'éther oxyde mixte de l'alcool $C^{11}$ et de l'alcool éthylique s'autoxyde aussi mais plus lentement en aldéhyde et acide $C^{11}$ d'une part et acide acétique d'autre part. L'acide $C^{11}$ obtenu dans ce cas est particulièrement pur.

Pour comprendre cette réaction, il faut admettre :

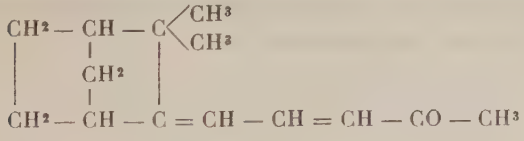
1° Soit une formule oxonique; 2° soit une énolisation particulière préalable.



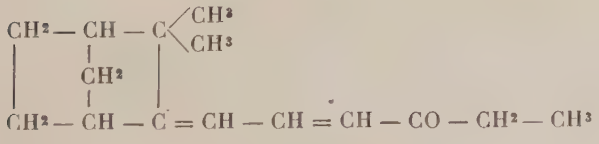
avec coupure après le carbone marqué d'une croix.

Par condensation de l'aldéhyde en $C^{11}$ avec l'acétone et avec la méthyléthylcétone, nous avons obtenu deux cétones diéthyléniques, à noyau camphénique. La seconde est une cétone sesquiterpénique dont la préparation constitue la première synthèse de ce genre.

Nous n'avons étudié ces cétones qu'au point de vue de l'oxydation bichromatique et de l'oxydation par les hypochlorites. Bien qu'elles possèdent deux liaisons éthyléniques carbone-carbone, et une liaison double carbone-oxygène, elles ne se prêtent pas dans ces conditions, à la dégradation. C'est là une conséquence de la loi de Thiele : valences complémentaires; les trois liaisons sont en effet conjuguées et le système se trouve ainsi considérablement renforcé.

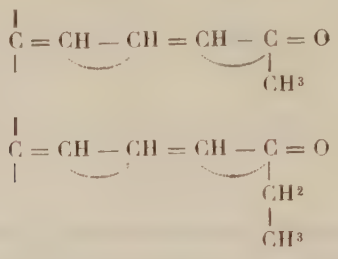


Cétone $C^{14}$.



Cétone $C^{15}$.

Voici le développement de leur chaîne latérale, avec les liaisons complémentaires en pointillé



En remarque générale, nous voyons que l'acide éthylénique en $C^{11}$ est l'aboutissant normal de presque toutes nos oxydations ou ménagées par voie chimique, ou spontanées. Beaucoup des corps homoterpéniques décrits dans ce travail sont isomères des produits de dégradation du santalol de l'essence de santal, ou même des constituants de cette essence. Semmler a montré dans un travail d'une continuité remarquable que les santalols dérivent d'un noyau très voisin de celui du camphène, mais plutôt tricyclique et en dérivation de l'un des $CH^3$ gemmés. Notre série est parallèle à celle-là. *Il est d'ailleurs intéressant de constater, c'est un des résultats que nous avons atteint, que nulle dérivation n'a été obtenue jusqu'à présent dans la molécule du camphène, sans transposition, en dehors du groupe méthylénique.*

# DEUXIÈME PARTIE.

## ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

---

## CHAPITRE I.

### Halogénation du camphène.

*a.* — BROMOCAMPHÈNE OU CAMPHÉNYLIDÈNE-6-BROMOMÉTHANE.

Le camphène employé dans toutes les dérivations avait les constantes physiques suivantes :

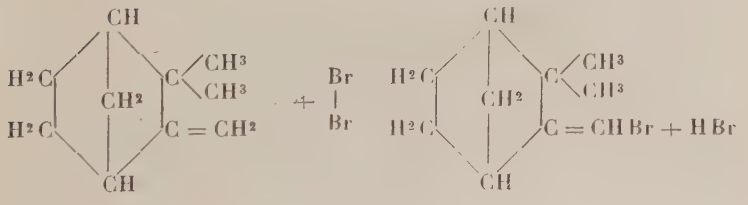
$$P.E_n = 158°\text{-}160°,$$
$$\alpha_D = +58°.2,$$
$$P.F. = 42°.$$

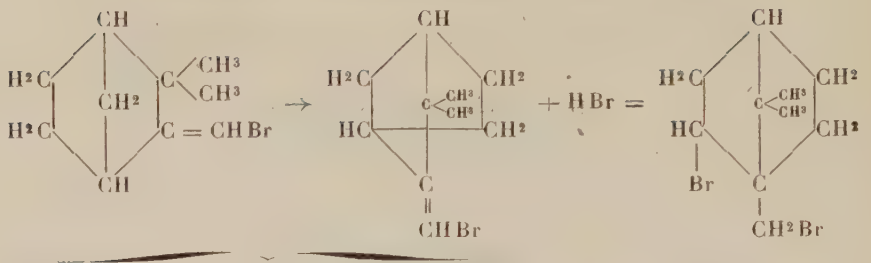
*Préparation de l'Ω-bromocamphène.* — Nous avons préparé le bromocamphène par l'action du brome sur le camphène en solution dans l'éther anhydre. On refroidit une solution de 136$^g$ de camphène dans 100$^g$ d'éther. On fait couler peu à peu 160$^g$ de brome distillé pur et sec. Le brome se dissout pour former le bromhydrate de bromure de camphène (du type camphre transposé).

La réaction se fait en deux phases :

1° $$Br^2 + C^{10}H^{15}H = C^{10}H^{15}Br + HBr$$

2° $$C^{10}H^{15}Br + HBr = C^{10}H^{16}Br^2$$





Ω Bromocamphène. Dibromocamphène de transposition.

Le produit de la réaction est du dibromocamphène presque pur, ce dont on peut se rendre compte par la distillation dans le vide. Il ne faut distiller que de petites quantités à la fois, ce produit est très peu stable et tend à se décomposer en HBr et $C^{10}H^{15}Br$. Pour préparer le bromocamphène on traite le produit brut obtenu par 200g de diméthylaniline à 180° pendant 5 heures. On laisse refroidir; il y a dans le fond du ballon une couche solide de bromhydrate de la base, constituant une masse vitreuse soluble dans l'eau.

$$C^{10}H^{15}Br.HBr + C^6H^5 - Az\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

$$= C^{10}H^{15}Br + \left(C^6H^5 - Az\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right)HBr.$$

On lave à l'eau chlorhydrique qui dissout la base et son bromhydrate, on dissout dans l'éther, on sèche au sulfate de soude anhydre et l'on distille dans le vide. Après une légère tête de distillation contenant du camphène, on obtient le bromocamphène de

$$P.E_{15} = 115°\text{-}120°,$$

$$P.E_n = 225°\text{-}226°,$$

$$D_{15} = 1,265,$$

$$\alpha_D = +68,85.$$

*Combustion et analyse du bromocamphène* (de la diméthylaniline). — Matière, $0^g,2400$; $CO^2$, $0^g,4888$; $H^2O$, $0^g,1580$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 55,5 | 55,8 |
| H » ..... | 7,2 | 6,9 |

*Dosage du brome par la méthode de Baubigny et Chavanne.* — Matière, $0^g,111$; Ag Br, $0^g,932$, soit en brome $0^g,0409$.

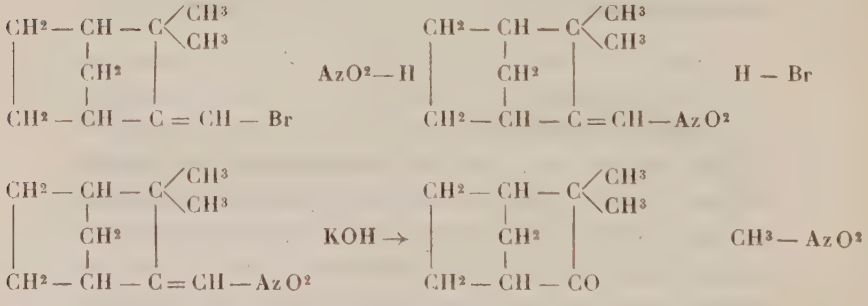
| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{15}Br$. |
|---|---|---|
| Br pour 100..... ... | 36 | 37,2 |

*Recherche de la constitution du bromocamphène.* — Nous avons établi la constitution du bromocamphène par deux procédés différents d'oxydation et par la transformation en un magnésien qui, par l'action de l'acide carbonique anhydre, donne après traitement par de l'acide sulfurique dilué et froid un acide éthylénique en $C^{11}$. Cet acide est un Ω dérivé du camphène et peut être dégradé par oxydation permanganatique en camphénylone et acide oxalique. Nous verrons qu'il est identique avec l'acide camphénylidène éthanoïque préparé à partir du camphénylidène éthanol ou du camphénylidène éthanal :

1° *Oxydation aux vapeurs nitreuses.* — On dissout $50^g$ de $C^{10}H^{15}Br$ dans $50^g$ d'éther de pétrole léger. On sature de vapeurs nitreuses à froid en opérant dans les conditions données par Komppa pour la préparation de la camphénylone (1). Les vapeurs nitreuses sont produites par action du cuivre sur l'acide nitrique à 30° B. On fait cette saturation à plusieurs reprises, en laissant à chaque fois en repos à froid. Après plusieurs heures de contact, on traite à reflux par un excès de potasse alcoolique. On entraîne à la vapeur d'eau, on sature le distillat par du sel et l'on extrait à l'éther. Le rendement est faible, il y a beaucoup de résines; on distille l'éther, puis le produit. La fraction

qui bout de 180° à 190° est soumise à l'action de la semicarbazide. On obtient facilement la semicarbazone cristallisée de la camphénylone qu'une ou deux cristallisations dans l'alcool dilué amènent à un état de pureté suffisant (P. F. = 223°-224°). On confronte avec de la camphénylone type. Pas d'abaissement du point de fusion, d'où identité, les eaux contiennent du brome et précipitent la solution de nitrate d'argent.

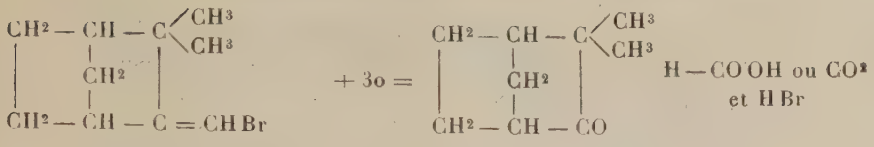
2° *Oxydation au permanganate de potassium.* — On oxyde à la température de 50°-60°, 20ᵍ de bromocamphène avec une solution contenant 30ᵍ de $MnO^4K$ dans 750ᵍ d'eau. Le permanganate se décompose avec formation de $MnO^2$. Il se développe une nette odeur de camphénylone. Les eaux contiennent HBr (à l'état de sel de potassium, et précipitent par $AzO^3Ag$. On distille à la vapeur d'eau, on épuise à l'éther, on distille l'éther et l'on fait la semicarbazone sur la fraction 180°-200°. (P. F. 223°-224°). Pas d'abaissement à la confrontation avec du produit type. Nous exprimons ces faits par les schémas suivants :




*Voir* Lipp : Nitrocamphène (*loc. cit.*)

---

(1) Komppa, *Sur la camphénylone* (*Annalen*, t. 366, p. 71; *Centralblatt*, t. II, 1909, p. 214; t. I, 1912, p. 1829.



(d'après la réaction d'oxydation

$$2\,MnO^4K = K^2O + 2\,MnO^2 + O^3).$$

Magnésien du bromocamphène. — Le bromocamphène étant constitué comme l'Ω-bromostyrolène devait donner un dérivé magnésien, ce que l'expérience a confirmé. On met dans un ballon bien sec 34$^g$ de magnésium (plus d'un atome-gramme). On recouvre d'éther anhydre et l'on amorce la réaction magnésienne avec quelques grammes de bromure d'éthyle; puis on pèse 30$^g$ de $C^2H^5Br$ qu'on dissout dans 500$^g$ d'éther anhydre ainsi que 215$^g$ de bromocamphène (1$^{mol}$). La réaction se fait très bien, à douce température, sans chauffer. Mais il reste du magnésium; en effet, il se fait une autre réaction qui emploie moins de magnésium, 1 atome seulement pour 2 molécules de bromure organique.

$$Mg + 2\,C^{10}H^{15}Br = MgBr^2 + C^{10}H^{15} - C^{10}H^{15}$$
(déhydrodicamphène).

On carbonate à froid par du $CO^2$ bien desséché et lentement, puis on traite à la glace pilée et à l'acide sulfurique dilué, on lave l'éther à l'eau, puis à la soude qui transforme en sel de soude l'acide qu'on présume s'être formé. Les eaux de soude sont acidifiées par l'acide chlorhydrique dilué. On remarque un louche et un précipité cristallin qu'on épuise à l'éther. L'éther est lavé copieusement à l'eau pour éliminer le plus possible l'acide propionique provenant de la carbonatation du magnésien du bromure d'éthyle. On traite une deuxième fois la solution éthérée par la soude qu'on reprécipite à l'acide dilué. L'acide

organique est essoré, desséché sur le filtre et recristallisé dans l'alcool. Rendement 40g environ. Point de fusion du produit brut de 115° à 120°.

Après une cristallisation dans l'alcool, il fond à 124°-125°. Celui qui reste dans les eaux mères à 122°-124°.

*Combustion.* — Matière, 0g,1200; $CO^2$, 0g,3233; $H^2O$, 0g,1001. Pour $C^{10}H^{15}.COOH$ ou $C^{11}H^{16}O^2 = 180$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 73,4 | 73,33 |
| H » ..... | 9,2 | 8,88 |

L'éther lavé à la soude est lavé à l'eau puis séché au sulfate de soude anhydre; on concentre la solution éthérée sans distiller le solvant à fond et on laisse en repos pendant quelques heures. Il se précipite au sein de l'éther un produit solide d'aspect cristallin; on filtre et on lave la poudre cristalline à l'éther froid. On obtient des cristaux qui essorés sur plaque sont parfaitement blancs et brillants. Ces cristaux sont peu solubles dans l'éther et à peu près insolubles dans l'alcool, sublimables. Ils se dissolvent très bien dans le chloroforme qui donne de très beaux cristaux. Fondus, ils constituent un liquide clair comme de l'eau. Point de fusion très net : 181°.

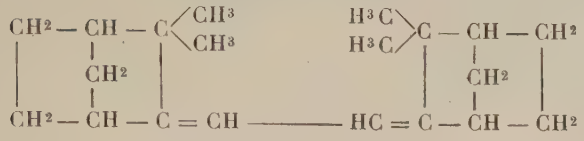
Ce produit est le dimère du radical monovalent $C^{10}H^{15}$. Nous le nommerons *déhydrodicamphène* ou *dicamphénylidène-éthane*.

*Combustion.* — Matière, 0g,1220; $CO^2$, 0g,3967; $H^2O$, 0g,1210.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{20}H^{30}$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 88,6 | 88,8 |
| H » ..... | 11,01 | 11,1 |

Cette matière est difficile à brûler. (On a fait passer de l'oxygène après la combustion pendant quelques heures.)

*Formule développée.*



Cette constitution découle de celle, bien définie, du bromocamphène générateur.

*Propriétés chimiques.* — Produit très stable et ne s'oxydant par au $Mn\,O^4\,K$ en solution aqueuse, à l'état de camphénylone.

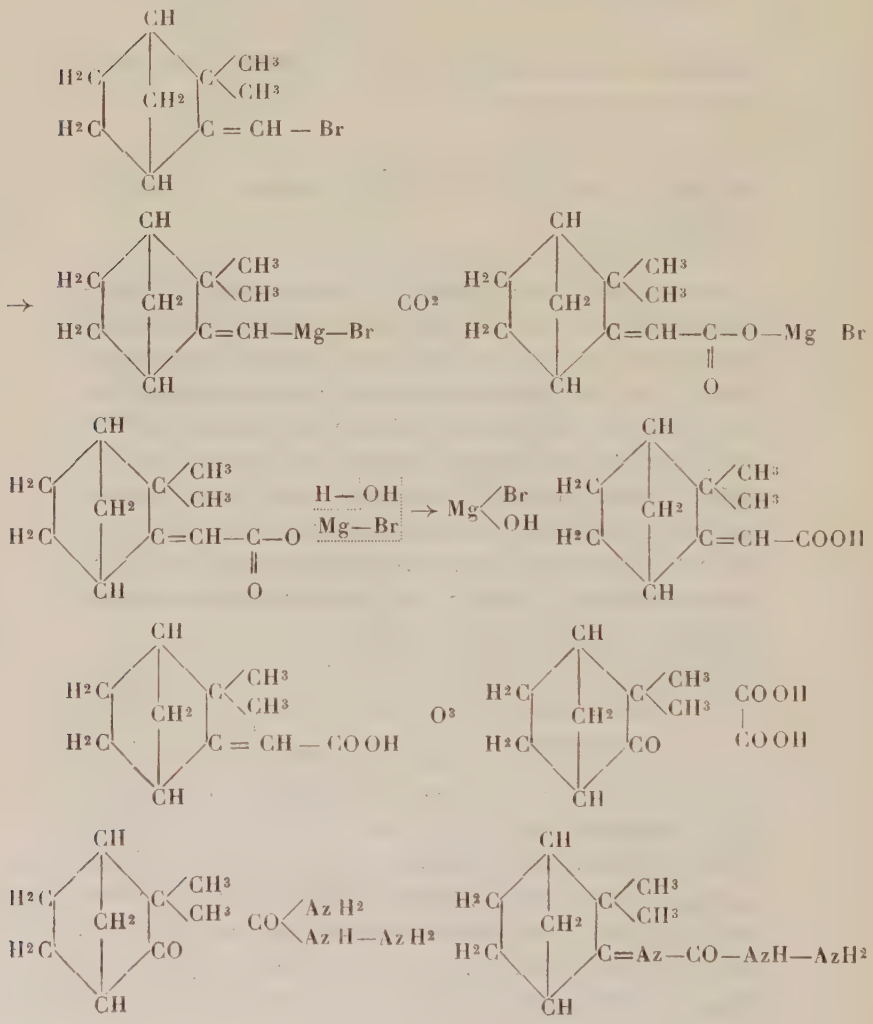
Dégradation de l'acide en $C^{11}$ par oxydation permanganatique. — L'oxydation est faite à froid sur le sel de soude de l'acide. On opère sur 10$^g$ d'acide qu'on dissout dans une quantité équimoléculaire de soude. On fait tomber peu à peu une solution de 17$^g$ de $Mn\,O^4\,K$ au $\frac{1}{100}$ dans le sel de soude dissous dans 1000$^g$ d'eau. On entraîne la camphénylone présumée à la vapeur d'eau et l'on sale le distillat avant de l'extraire à l'éther. On a soin d'employer de l'éther purifié sans aldéhyde. On distille lentement l'éther et sur le résidu on fait la semicarbazone.

| | |
|---|---|
| Cétone | 2$^g$ |
| Chlorhydrate de semi-carbazide | 2 |
| Acétate de soude | 4 |

On dissout les deux sels dans le moins d'eau possible; on ajoute quelques gouttes d'alcool et l'on agite vigoureusement. Au bout d'un ou deux jours, la substance forme un magma cristallin. On filtre, on lave abondamment à l'eau distillée pour dissoudre les substances minérales. On cristallise deux fois dans l'alcool un peu dilué (P. F. = 223°-224°).

Si l'on confronte avec la semicarbazone d'une camphénylone type, on n'obtient pas d'abaissement du point de fusion. Identité.

Nous exprimerons ces faits par les formules de dérivation qui suivent.



Les eaux d'oxydation, débarrassées de la camphénylone par entraînement, sont filtrées à chaud pour séparer le bioxyde de manganèse formé. On acidifie avec de l'acide acétique et l'on recherche l'acide oxalique au moyen d'une solution d'acétate de calcium qu'on ajoute à chaud. Le précipité cristallin obtenu est filtré, lavé abondamment à l'eau chaude, séché et détaché du filtre.

*Identification de l'acide oxalique.* — 1° On acidule quelques grammes du précipité par de l'acide sulfurique dilué; on chauffe au bain-marie et l'on fait couler dans le tube à essai quelques centimètres cubes de liqueur de permanganate dilué. La décoloration à lieu avec un dégagement abondant de $CO^2$.

2° Par calcination. Le produit obtenu par calcination dans un creuset du précipité d'oxalate présumé foisonne aux acides dilués; il est nettement alcalin à la phtaléine. C'est un mélange de carbonate de chaux et de chaux.

ÉTUDE DE LA STABILITÉ DU BROMOCAMPHÈNE. — La dégradation du bromocamphène nous ayant permis la détermination de sa structure, ainsi d'ailleurs que la synthèse d'un acide éthylénique en $C^{11}$ susceptible de se dégrader lui-même en camphénylone en $C^9$, nous avons été naturellement amené à comparer ses propriétés à celle du camphène générateur.

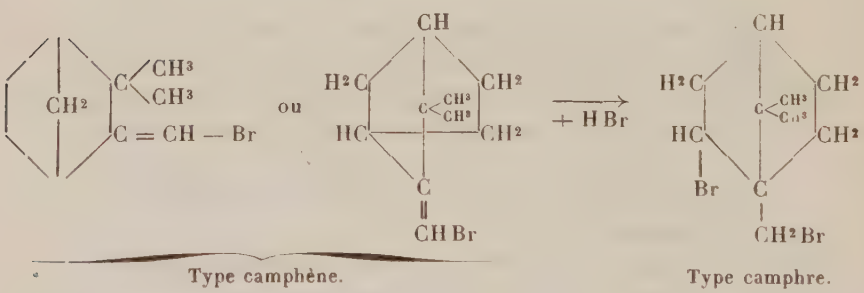
Nous avons pensé tout d'abord à le transformer en camphre Ω bromé par oxydation bichromatique.

*Oxydation du bromocamphène au mélange de Beckmann.* — On chauffe (vers 100°) :

| | |
|---|---|
| Bromocamphène | 60$^g$ |
| Bichromate de soude | 55 |
| Acide sulfurique à 53°B | 200 |
| Eau | 600$^{cm^3}$ |

On agite pendant quelques heures; le bromocamphène reste inerte et les eaux de chrome n'accusent pas de réduction. On décante, on sèche au sulfate de soude et l'on distille dans le vide. Le point d'ébullition est de $113^{o}/15^{mm}$ et la densité à $15^{o}$ de 1,265.

Nous nous trouvions en présence d'un cas très curieux de stabilisation d'une molécule instable, déterminée par une substitution. Il s'agissait de se rendre compte si les autres agents de transposition, les hydracides par exemple HBr, HCl réagiraient ou non. Nous avons donc répété l'expérience de Semmler (1) et fait passer un courant de HBr dans du bromocamphène. Il y a échauffement et des cristaux ne tardent pas à se séparer. On essore et cristallise dans l'alcool (P. F. = 90°-91°). C'est bien le dibromocamphène que nous formulerons, d'après nos données sur le bromocamphène, autrement que l'auteur allemand. En observant la numération de Bredt, c'est le 2-bromo-Ω-bromocamphane.

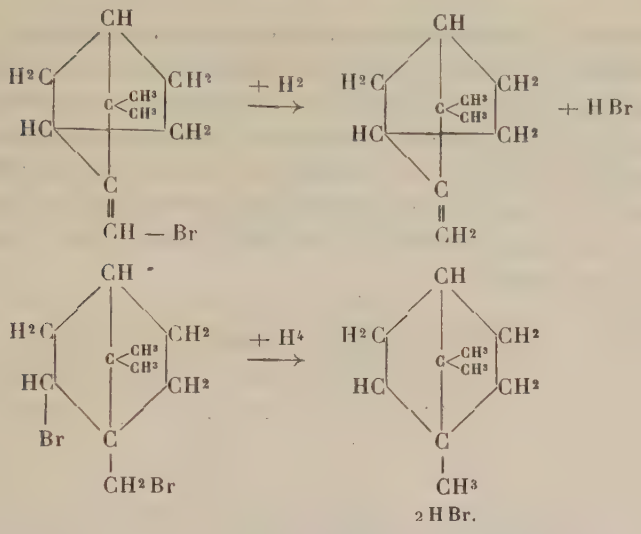



Type camphène. Type camphre.

Ces schémas sont fondés sur l'expérience. Semmler par réduction du bromocamphène a obtenu le camphène et par réduction du dibromocamphène, le camphane du camphre.

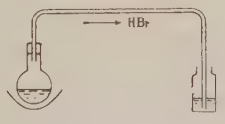
---

(1) *Berichte*, t. XXXIII, 1900, p. 3420-3432; *Centralblatt*, t. II 1900, p. 181.




Semmler prétend que le dibromocamphène est très stable. Cette affirmation n'est pas exacte. Il suffit, en effet, de le distiller dans le vide pour en détriure une partie et la destruction est totale si l'on chauffe le dibromocamphène sous la pression atmosphérique. Nous avons, dans une très simple expérience, établi la réversibilité de la réaction.

$$C^{10}H^{16}Br^2 \rightleftharpoons C^{10}H^{15}Br + HBr$$

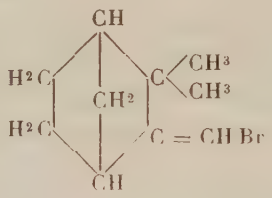



$C^{10}H^{16}Br^2$. $C^{10}H^{15}Br$.

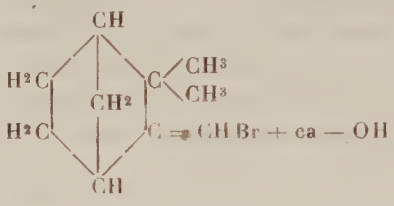
En A, on chauffe du dibromocamphène vers 200°. Il se décompose en HBr et bromocamphène. L'acide bromhydrique dégagé est employé à saturer du bromocamphène.

Toutes les données précédentes assignent au bromocamphène la formule C = CH Br. Il nous apparaît donc comme un bromure d'énol. C'est l'éther bromhydrique de

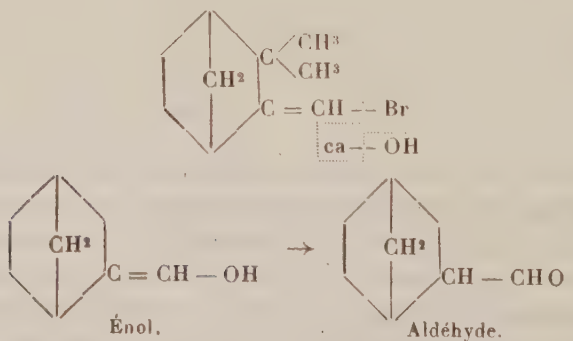
la forme énolique de l'aldéhyde camphénylanique et nous avons essayé de le démontrer expérimentalement, jusqu'à présent sans succès. Nous avons pensé pouvoir opérer la saponification avec un saponifiant doux, la chaux sous pression. Nous devions obtenir du bromure de calcium. En réalité nous avons retrouvé le bromocamphène inaltéré après une chauffe de quelques heures à 200° sous 20$^{kg}$ de pression.




Il sera peut-être possible de réaliser autrement cette transformation qui, théoriquement, s'exprime par les formules suivantes :




Posons : $ca = \frac{1}{2}Ca$




Énol. Aldéhyde.

Transformation non réalisée.

Nous avons essayé de débromer au moyen des magnésiens dont l'éther en excès a été distillé sous la pression atmosphérique, puis dans le vide. Le bromure de phénylmagnésium nous a donné un produit qui contenait une certaine proportion de phénylcamphène

$$PE_n = 220°\text{-}227°.$$
$$D_{15} = 1025,$$

le produit était encore bromé.

Le magnésien de l'iodure de méthyle dans les mêmes conditions nous a donné une réaction inattendue; il s'est formé du cymène selon le schéma suivant :

$$C^{10}H^{15}Br + CH^3 - Mg - I = C^{10}H^{14} + CH^4 + Mg\begin{matrix} I \\ Br \end{matrix}.$$

Nous n'avons pas étudié à fond ces réactions.

Chloruration du bromocamphène. — Semmler a préparé, par action du brome sur le bromocamphène, le tribromocamphène.

Nous avons complété son travail par la préparation du dérivé dichloré du bromocamphène. On fait passer un courant de chlore sec dans une solution refroidie de $50^g$ de $C^{10}H^{15}Br$ dans $50^g$ d'éther. La solution jaunit légèrement et, si l'on insiste, il y a des vapeurs de HCl indiquant de la substitution.

Le produit brut de la réaction débarrassé par distillation du solvant n'est pas cristallisable. On enlève une fraction de tête bouillant avant 140° sous $10^{mm}$. Les fonds non distillés cristallisent. On refroidit, on essore les cristaux sur plaque poreuse, puis on purifie par cristallisation dans l'alcool. Les cristaux essorés fondent à 74°.

*Analyse* (Baubigny et Chavanne).

*Dosage du chlore et du brome* (P. M. = 286). — Matière, $0^g,2565$; AgBr + AgCl, $0^g,4266$ : après transformation, $0^g,3876$ (différence, $0^g,039$).

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{15}BrCl^2 = 286$. |
|---|---|---|
| Cl pour 100 ..... | 25,22 | 24,82 |
| Br » ..... | 27,32 | 27,97 |
| S = | 52,54 | 52,79 |

Nous avons X le poids du brome d'après la formule

$$\frac{X}{P - P'} = \frac{Br}{Br - Cl} = \frac{80}{44,5} = 1,798.$$

$$P - P' = 0,039,$$

d'où

$$X = 0,039 \times 1,798 = 0,0701,$$

$$AgBr = 0,1647,$$

$$AgCl = 0,2619,$$

$$Cl = 0,0647.$$

Action de l'acide chlorhydrique. — 1° On prend 50g de bromocamphène qu'on sature à la température ordinaire d'acide chlorhydrique sec, la saturation est vite atteinte, c'est une simple solubilisation, sans combinaison. Il n'y a pas de dégagement de chaleur. On distille le produit de la réaction dans le vide.

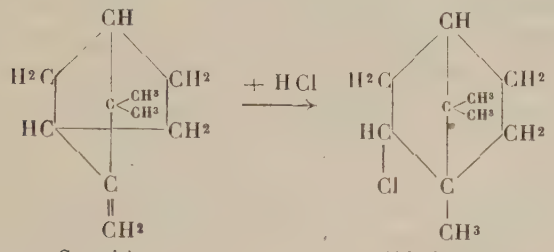
$$P.E_{15} = 115°,$$

$$D_{15} = 1265°.$$

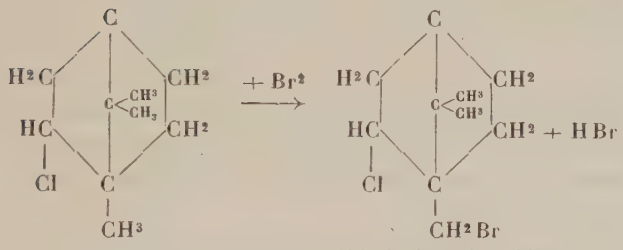
C'est du bromocamphène inaltéré. Voici donc une action de l'acide chlorhydrique, toute différente de celle de l'acide bromhydrique et du même ordre que l'oxydation au bichromate + acide sulfurique. L'acide chlorhydrique ne s'additionne pas sur la double liaison qui a de singulières propriétés et il ne peut détruire l'édifice stabilisé par la substitution bromée. Une preuve que le chlorhydrate de bromocamphène ne peut exister, c'est la méthode de préparation du bromocamphène donnée par Junger et Klages (1) qui font réagir Br sur $C^{10}H^{16}HCl$

(1) Junger et Klages, *Berichte*, t. XXIX, p. 544.

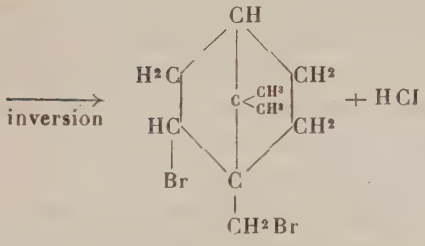
et qui traitent ensuite par de la quinoléine. Godlewski (1) a remarqué que dans cette réaction il se fait $C^{10}H^{16}Br^2$, le dibromocamphène avec départ de HCl. Nous l'expliquons ainsi d'après notre théorie :




Camphène. Chlorhydrate.




Chlorhydrate instable bromé.




Bromhydrate stable.

*Deuxième essai, à chaud.* — On dissout 100g de bromocamphène dans 100g d'acide acétique et l'on fait passer un courant de HCl en chauffant au bain-marie vers 100°.

(1) Godlewski, *Berichte*, t. XXXII, p. 2303.

Le courant d'acide chlorhydrique passe pendant trois heures. On précipite par l'eau qui dissout l'acide acétique, on lave à l'éther, l'éther à l'eau jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide, on sèche au sulfate de soude, on distille l'éther, on distille le résidu dans le vide.

*Première fraction.* — Bromocamphène inaltéré : 90°-115° sous 15$^{mm}$.

*Deuxième fraction.* — Mélange : 115°-140° sous 15$^{mm}$.

*Troisième fraction.* — 140°-150° sous 15$^{mm}$; cristallise,

On fait cristalliser la dernière fraction dans l'alcool et l'on obtient de beaux cristaux brillants, fondant à 90°. On fait cristalliser une deuxième fois, même point de fusion; on confronte avec du dibromocamphène fondant à 90° et de même aspect et mêmes propriétés : solubilité faible dans l'alcool. Il n'y a point d'abaissement du point de fusion. Le produit obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bromocamphène est du dibromocamphène. C'est là une réaction très inattendue. Aussi vérifions-nous :

1° La pureté du bromocamphène. Par rectification nous nous assurons qu'il ne contient pas de dibromocamphène et nous laissons par surcroît de précaution des fonds, pour recommencer l'essai sur des têtes de distillation. Le résultat est le même, nous obtenons du dibromocamphène cristallisé. Nous mettons alors en doute la pureté de notre acide chlorhydrique. Nous précipitons à l'état d'halogénure d'argent et faisons passer un courant de chlore au rouge sombre. Pas de différence de poids, donc HCl ne contient pas de HBr.

2° On prend de l'eau de chlore qu'on agite au CH $Cl^3$ : coloration jaune de chlore. On mélange avec l'acide chlorhydrique suspect, la coloration est plus faible par dilution. On ajoute de l'eau de chlore à de l'acide bromhydrique au $\frac{1}{1\,000\,000}$ et l'on agite au CH $Cl^3$, coloration jaune

nettement plus foncée. On perçoit déjà une coloration par mélange de l'eau de chlore avec HBr. En ajoutant l'acide chlorhydrique suspect, pas d'intensité plus grande de coloration. Nous en concluons à l'absence de HBr ou de Br dans notre acide chlorhydrique. Il faut admettre qu'à chaud, l'acide chlorhydrique chasse catalytiquement l'acide bromhydrique du bromocamphène. Le radical $C^{10}H^{14}$ libéré se résinifie, l'acide bromhydrique se fixant sur du bromocamphène inaltéré:

$$n\,C^{10}H^{15}Br + n\,HCl = n\,HBr + HCl + (C^{10}H^{14})^n,$$
$$C^{10}H^{15}Br + HBr = C^{10}H^{16}Br^2.$$

*Acétylation du bromocamphène.* — Nous avons comparé expérimentalement les vitesses d'acétylation du camphène et du bromocamphène.

*Camphène.*

100g d'acide acétique.
2g,5 d'acide sulfurique.
100g de camphène.

On chauffe au bain-marie pendant 5 heures, on lave à l'eau, sèche et distille dans le vide.

Rendement : 100g d'acétate d'isobornyle

P. $E_{10}$ = 100°-105° et $D_{15}$ = 0,984.

*Bromocamphène.*

100g d'acide acétique.
2g,5 d'acide sulfurique.
100g de camphène bromé.

On chauffe au bain-marie pendant 5 heures. Il y a beaucoup de résines (action de l'acide sulfurique, provoquant un départ de HBr). On distille dans le vide une première fois pour séparer les résines. Le produit a une densité un peu plus forte que le bromocamphène

$$D_{15} = 1275.$$

On redistille :

1° Forte fraction 115° sous 15mm, $D_{15}$ = 1260, qui est du bromocamphène;

2° 10g environ bouillant de de 145° à 150° sous 15mm, probablement du bromoacétate.

Ainsi donc l'acide acétique se fixe, mais très péniblement; nous n'osons conclure qu'il s'agit bien de l'acétate d'isobornyle Ω bromé, à cause de l'action décomposante de $SO^4H^2$ sur le bromocamphène. Même si l'on admet cette possibilité, on voit que l'acétylation est considérablement gênée par le substituant bromé.

*b.* — Chlorocamphène ou camphénylidène-6-chlorométhane.

Il règne une certaine confusion sur la question des chlorocamphènes. Ceux dont parle Beilstein ont été surtout préparés à partir du chloro-camphre par action de la quinoléine. La constitution de ces corps n'a pas été élucidée et nous ne nous en occuperons pas. Semmler a chloré le camphène en solution acétique et a pensé préparer à côté du trichlorocamphène du dichlorocamphène qu'il considérait comme l'analogue du dibromocamphène, c'est-à-dire comme un chlorhydrate du type camphre. Nous avons préparé le chlorocamphène substitué et montré qu'il ne se chlorhydrate pas. C'est la raison pour laquelle sa préparation est difficile, beaucoup plus difficile que celle du bromocamphène. Ce dernier se trouve protégé contre la tribromuration parce qu'il fixe HBr pour donner le dibromocamphène.

Le chlorocamphène ne se chlorhydratant pas, mais fixant facilement du chlore, on s'explique que le trichlorocamphène se forme en quantité massive dès qu'on sature de chlore. Il faut ne chlorer qu'une partie du camphène si l'on veut isoler le monochlorocamphène. Voici donc notre mode opératoire.

On dissout $500^g$ de camphène dans $250^g$ d'éther et l'on fait passer un lent courant de chlore sans que le poids fixé dépasse $130^g$ à $140^g$ Cl. On distille le solvant, puis on rectifie dans le vide. On prend la fraction $50^0$-$110^0$ sous

10mm. C'est un mélange de camphène, de chlorocamphène et de chlorhydrate de camphène. Voici en effet ce qui se passe vraisemblablement (abstraction faite des dérivés polychlorés) :

$$\begin{aligned} C^{10}H^{15}H + Cl^2 &= C^{10}H^{15} - Cl + \overline{HCl} \\ C^{10}H^{16} + \overline{HCl} &= C^{10}H^{17} - Cl \\ \hline 2C^{10}H^{16} + Cl^2 &= C^{10}H^{15} - Cl + C^{10}H^{17}Cl \end{aligned}$$

Chloro. Chlorhydrate.

On rectifie à nouveau pour séparer le camphène et l'on obtient un corps bouillant de 95° à 105° qui paraît homogène. Il est liquide, mais c'est un mélange qui se révèle bien tel après réaction de la diméthylaniline.

On chauffe 100g du mélange précédent, au bain d'huile, pendant 5 heures, à 180°-190° avec 50g de diméthylaniline. On laisse refroidir. Le ballon contient un fond solide colloïdal de chlorhydrate de diméthylaniline, dont on sépare le liquide. On lave à l'acide sulfurique dilué, puis à l'eau, on sèche. On rectifie, on obtient deux fractions :

1° Vers 50°-60° sous 15mm, fraction cristallisable : camphène;

2° Vers 95°-98° sous 15mm, liquide : chlorocamphène.

Ce point correspond au chlorocamphène sensiblement pur. On rectifie une seconde fois et l'on obtient un corps de constantes suivantes :

$$\begin{aligned} P.E_{15} &= 95°\text{-}98°, \\ D_{15} &= 1016\text{-}1017, \\ \alpha_D &= +37. \end{aligned}$$

Si les rectifications et lavages ont été bien faits, un tel produit ne *réagit absolument pas* sur l'acide chlorhydrique gazeux et sec.

ANALYSE DU CHLOROCAMPHÈNE.

*Combustion.*. — Matière, $0^g,1370$; $CO_2$, $0^g,3526$; $H^2O$, $0,1095$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{15}Cl=170,5$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 70,18 | 70,3 |
| H » ..... | 9,1 | 8,79 |

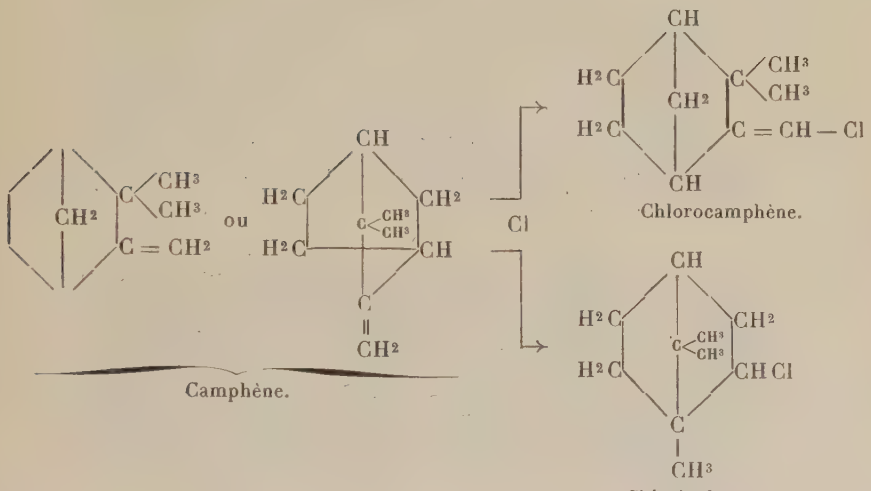
*Dosage du chlore* (Baubigny et Chavanne). — Matière, $0^g,1000$; AgCl, $0^g,0815$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{15}Cl$. |
|---|---|---|
| Cl pour 100..... | 20,1 | 20,8 |

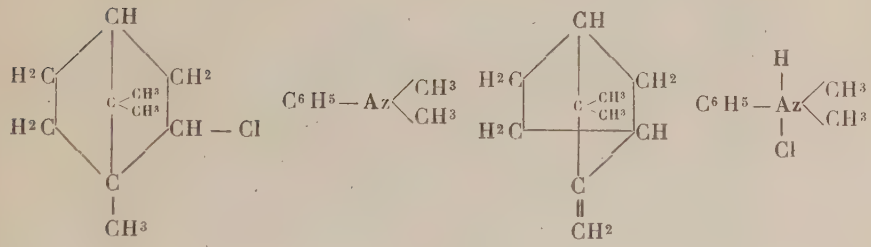
*Recherche de la constitution du chlorocamphène.* — On dissout $40^g$ de $MnO^4K$ dans $1000^g$ d'eau. On introduit la solution dans un appareil pourvu d'une bonne agitation et l'on ajoute en une seule fois $20^g$ de chlorocamphène. On chauffe extérieurement vers 80° et l'on agite pendant 10 heures. Le permanganate est complètement détruit. On entraîne à la vapeur d'eau, on sale le distillat, on épuise à l'éther pur et l'on distille l'éther. Sur le résidu, on fait la semi-carbazone. On agite avec un mélange aqueux de $8^g$ de chlorhydrate de semicarbazide et $16^g$ d'acétate de soude. On ajoute un peu d'alcool. Au bout d'un jour de contact, les cristaux apparaissent; après trois jours, la couche huileuse est prise en masse. On filtre, écrase sur porcelaine poreuse et recristallise dans l'alcool deux fois (P. F. = 223°-224°). C'est bien la semicarbazone de la camphénylone.

Dans les eaux dont on prélève une partie aliquote, qu'on acidifie à l'acide nitrique pur, on précipite du chlorure d'argent. La constitution ne fait plus de doute, le chlore se trouvait sur un rameau qui s'est détaché.

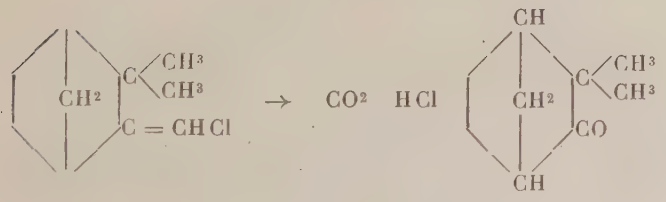
*Formules des dérivations.*




Camphène.




Oxydation.



*Oxydation bichromatique.* — On chauffe 28$^{g}$ de chloro camphène au bain-marie en agitant fortement avec : 100$^{g}$ d'acide sulfurique à 53° B. étendus à 400$^{cm^3}$ et 30$^{g}$ de bichromate de soude.

On agite pendant quelques heures. Puis on décante et l'on rectifie dans le vide; le produit obtenu bout de 95° à 100° sous 10$^{mm}$. La densité est de 1016 à 15°. C'est du chlorocamphène non transformé. Donc, pas de transposition au type camphre.

*Action de* H Cl *sec.* — On fait passer dans 30$^{g}$ de chloro bien pur un courant de H Cl sec. On ne remarque ni élévation de température, ni augmentation de poids. Par rectification, le produit chlorhydraté accuse les mêmes constantes que le produit initial. L'acide chlorhydrique ne se fixe donc pas et *il faut rayer le dichlorocamphène de la littérature.*

*Action transposante de* H Br. — Dans du chlorocamphène ayant subi l'action de H Cl, on fait passer un lent courant de H Br purifié sur du phosphore rouge et bien sec. H Br se dissout, la saturation terminée, on laisse en repos 12 heures. La masse est parfaitement cristallisée et prise. On précipite dans une cuvette en porcelaine, on agite bien avec de l'eau pour absorber les vapeurs acides, puis on essore. Si le chloro est pur, il n'y a pas d'huile. Point de fusion du produit brut : 87°-88°. On recristallise dans l'alcool. P. F. = 103°.

Le bromhydrate de chlorocamphène se présente sous l'aspect de cristaux très blancs qui ont la propriété de s'agglomérer à tel point qu'il est difficile de l'introduire dans le tube capillaire à point de fusion. Ce corps est sensible à la lumière; l'acide bromhydrique ne paraît pas solidement attaché car, quelle que soit sa pureté première,

il finit par émettre des vapeurs acides et à se colorer légèrement.

*Combustion de* $C^{10}H^{16}BrCl$ (en présence de fil d'argent). — Matière, $0^g,1969$; $CO^2$, $0^g,3415$; $H^2O$, $0^g,1171$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{16}ClBr=251,5$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 47,29 | 47,71 |
| H » ..... | 6,60 | 6,30 |

*Dosage du chlore et du brome* (Baubigny et Chavanne). — On fait un Baubigny et l'on précipite la totalité de l'halogène à l'état de sel d'argent. On lave avec grand soin, on sèche et l'on pèse. Puis on place dans une nacelle et l'on chauffe au rouge sombre dans un courant de chlore sec engendré par l'action de $MnO^4K$ sur HCl pur. Le chlore déplace le brome.

*Dosage.* — Matière, $0^g,2578$; $AgBr + AgCl = 0^g,3398$ : après action de Cl, $AgCl = 0^g,2946$ (différence, $0^g,0452$).

Le poids du brome est donné par la formule

$$\frac{x}{P - P'} = \frac{Br}{Br - Cl} = \frac{80}{44,5} = 1,798,$$

$$P - P' = 0,0452,$$

d'où

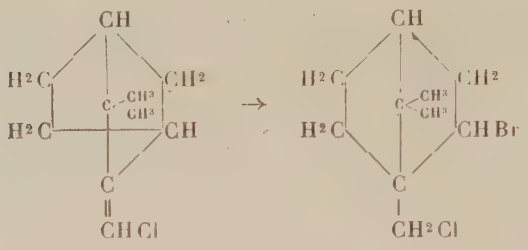
$$x = 0,08126.$$

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{16}H^{16}BrCl$. |
|---|---|---|
| Cl pour 100..... ..... | 14,27 | 14,11 |
| Br » ..... | 31,52 | 31,8 |

Brome calculé en $AgBr = 0,1909$, d'où

$$AgCl = 0,3398 - 0,1909 = 0,1489; \qquad Cl = 0,0368.$$

Par analogie avec le dibromocamphène, notre bromo-chlorocamphène doit être le 2-bromo-Ω-chlorocamphane.




Chlorocamphène. 2-bromo-Ω-chlorocamphane.

Dérivés halogénés d'addition. — Nous avons soumis le chlorocamphène à l'action du chlore et à l'action du brome.

*Chloruration.* — On dissout 30$^{g}$ de chlorocamphène dans 30$^{g}$ d'éther anhydre.

On refroidit vers — 5° et l'on fait passer un lent courant de chlore sec jusqu'à ce qu'on aperçoive quelques vapeurs d'acide chlorhydrique (substitution). A ce moment, la solution est colorée en jaune. On distille l'éther, on met le résidu dans une capsule qu'on place sous la cloche à vide. Il y a prise en masse cristalline. On essore sur plaque poreuse, après avoir bien refroidi. On cristallise dans l'alcool deux fois. Le trichlorocamphène obtenu, de formule brute $C^{10}H^{15}Cl^{3}$ constitue des cristaux d'un blanc de neige de P.F. = 104°.

*Analyse* (Baubigny et Chavanne).

*Dosage du chlore.* — Matière, 0$^{g}$,2871; AgCl, 0,5089; Cl, 0$^{g}$,1259.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{15}Cl^{3}=241,5$. |
|---|---|---|
| Cl pour 100..... | 43,85 | 44,09 |

*Bromuration.* — Préparation de $C^{10}H^{15}ClBr^2$ : On dissout 30$^g$ de chlorocamphène dans 30$^g$ d'éther anhydre. On refroidit énergiquement et l'on fait couler peu à peu la quantité théorique de brome sec et froid. ($Br^2 = 160$ pour 170$^g$,5 de chloro).

La solution se colore légèrement en rouge, après nette absorption du brome. On distille l'éther, on met le résidu sous une cloche à vide, sans qu'on obtienne la prise en masse. Quelques cristaux baignés de liquide, se séparent dans la capsule. Nous pensons qu'il y a du chloro non transformé qui est très solvant pour le dérivé dibromé. L'expérience confirme cette prévision. Nous séparons par distillation dans le vide, une petite fraction de chlorocamphène. Nous arrêtons la distillation quand le thermomètre marque 120° sous 10$^{mm}$. Le résidu non distillé se prend en masse. On le refroidit fortement, on l'essore sur plaque de porcelaine; on cristallise dans l'alcool deux fois le produit essoré; on obtient ainsi le dibromochlorocamphène parfaitement blanc. Il est très peu soluble dans l'alcool. P.F. 64°-65°.

*Analyse* (Baubigny et Chavanne).

*Dosage du chlore et du brome.* — Matière, 0$^g$,2547;

$$AgCl + AgBr = 0^g,4008;$$

après transformation, 0$^g$,3325 (différence, 0$^g$,0683).

| | Calculé |
|---|---|
| Cl pour 100 | 10,74 |
| Br » | 48,41 |
| S = | 59,15 |

Nous avons $x$ le poids du brome d'après la formule

$$\frac{x}{P - P'} = \frac{Br}{Br - Cl} = \frac{80}{44,5} = 1,798,$$

$$P - P' = 0,0683,$$

d'où

$$x = 1{,}798 \times 0{,}0683 = 0{,}1246,$$

$$AgBr = \frac{0{,}1246 \times 188}{80} = 0{,}2928.$$

$$AgCl = 0{,}4008 - 0{,}2928 = 0{,}1080.$$

$$Cl = \frac{0{,}1080 \times 35{,}5}{143{,}5} = 0{,}0267.$$

$$Br \text{ pour } 100 = \frac{0{,}1246 \times 100}{0{,}2547} = 48{,}9$$

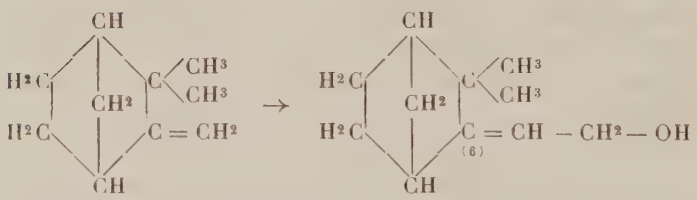
$$Cl \quad » \quad = \frac{0{,}1080 \times 100}{0{,}2547} = 10{,}4$$

$$S = 59{,}3$$

## CHAPITRE II.

### Procédé de synthèse de corps à noyau camphénique.

PRÉPARATION D'UN ALCOOL EN $C^{11}$ PRIMAIRE, LE CAMPHENYLIDÈNE-6-ÉTHANOL




Nous avons exposé dans la partie générale la théorie de la réaction, nous n'y reviendrons plus. On chauffe au bain d'huile, pendant 2 jours, 200$^g$ de camphène, 400$^g$ d'acide acétique, 25$^g$ de trioxyméthylène. La température la plus favorable à la condensation paraît être de 120° (température intérieure). On voit le trioxyméthylène disparaître et la masse devenir homogène. On distille alors dans le vide l'excès d'acide acétique et le camphène non transformé, puis un produit de conden-

sation qui bout vers 130°-135° sous 20$^{mm}$. Il y a quelques résines.

Le produit obtenu est lavé à la vapeur d'eau pour le débarrasser des traces de trioxyméthylène qui le souillent; puis on le sèche et le redistille dans le vide. Rendement : 70 pour 100 environ de produit titrant, 90 pour 100 d'un éther acétique, indice calculé pour un éther

$$CH^3.CO.O - C^{11}H^{17}$$

de poids moléculaire = 208.

*Saponification de l'éther acétique brut rectifié.* — On saponifie par chauffe avec de la potasse alcoolique; l'entraînement sur la soude serait absolument insuffisant, cet éther est très résistant et ne s'hydrolyse pas.

On chauffe pendant 4 heures à reflux au bain d'huile 100$^g$ d'acétate, 68$^g$ de potasse, 340$^g$ d'alcool.

L'opération terminée, on précipite par l'eau, l'alcool éthylique se dissout dans l'eau, tandis que l'alcool en $C^{11}$ décante sous forme d'huile épaisse. Les eaux alcooliques sont distillées pour régénérer l'alcool, le résidu est épuisé à l'éther et cette solution est réunie avec l'alcool préalable. ment décanté. On sèche, on distille l'éther, puis le produit dans le vide. Si la saponification n'a pas été trop prolongée et l'on n'a pas chauffé trop haut, on obtient un point de distillation à peu près fixe. L'alcool en $C^{11}$ bout à 125°-130° sous 10$^{mm}$. Si l'on n'a pas pris ces précautions et si, par exemple, on a distillé l'alcool lentement sur la potasse en excès, au lieu de précipiter par l'eau, l'alcool en $C^{11}$ se déshydrate en partie et l'on obtient une certaine quantité d'éther oxyde; d'après la réaction

$$2\,C^{10}H^{15} - CH^2 - OH = H^2O + C^{10}H^{15} - CH^2 - O - CH^2 - C^{10}H^{15}.$$

*Caractérisation de la fonction alcoolique.* — Par un

indice de saponification, nous avions déterminé que l'acide acétique avait pris part à la réaction. Après la saponification, le même essai ne nous avait plus accusé sur le produit brut qu'une teneur de 1 pour 100 en éther. Il fallait faire l'inverse pour que la fonction alcoolique fût déterminée en toute certitude. Nous avons donc pris $10^g$ d'alcool présumé, nous les avons chauffés à reflux, dans un petit ballon, avec $10^g$ d'anhydride acétique, pendant 5 heures. L'opération terminée, nous avons versé le produit froid dans de l'eau distillée pour hydrolyser l'anhydride en excès par un contact prolongé. On agite de temps en temps, et, pour terminer l'hydrolyse, on chauffe quelques minutes au bain-marie. On épuise à l'éther, on lave l'éther à l'eau, au bicarbonate de soude jusqu'à cessation de l'acidité, puis on sèche et distille l'éther. Le produit est distillé dans le vide et analysé. Il titre en moyenne 95 pour 100 d'éther calculé sur le facteur moléculaire 208.

*Purification de l'alcool obtenu.* — L'alcool obtenu étant nécessairement primaire, nous avons songé à le préparer à l'état de pureté en faisant l'extraction phtalique. On chauffe à 120° au bain d'huile un mélange de $100^g$ d'alcool bien sec avec $60^g$ d'anhydride phtalique et $20^g$ de benzine sèche.

L'anhydride phtalique se dissout et il y a aussi une certaine déshydratation (formation d'éther-oxyde de l'alcool) L'opération terminée, on ajoute de la benzine, on sépare l'anhydride ou l'acide en excès, en refroidissant à l'eau glacée; on filtre la solution benzénique et on la lave avec un excès de soude à 20 pour 100 de Na OH. Le phtalate double reste en pseudo-solution dans les benzines, les eaux ne prennent que l'acide phtalique. En traitant les benzines par un peu d'eau, on extrait le phtalate double. Il faut relaver plusieurs fois à la benzine les eaux conte-

nant cet éther mixte. Puis on acidifie à l'acide acétique, par exemple. Il se précipite une huile lourde qui se concrète quelques heures après. C'est un mélange d'acide phtalique et d'éther phtalique acide de l'alcool en $C^{11}$. On sépare les deux produits par un épuisement méthodique à la ligroïne lourde qui ne dissout que l'éther phtalique acide, à l'exclusion de toute trace d'acide phtalique. On obtient, après deux cristallisations, l'éther acide sous forme de très beaux cristaux blancs de P.F. = 124°-125° pouvant servir à caractériser le camphénilidène-éthanol.

*Régénération de l'alcool en* $C^{11}$. — On dissout le phtalate acide dans la soude, on ajoute un excès de soude et l'on entraîne à la vapeur d'eau. On obtient ainsi l'alcool en partie solubilisé dans l'eau. On extrait à l'éther, on sèche l'éther, on le distille et l'on rectifie dans le vide.

*Constantes de l'alcool* $C^{11}$ *pur :*

$$E_8 = 125°\text{-}126°,$$
$$E_{17} = 135°,$$
$$P.E_{ii} = 234°\text{-}238°,$$
$$\alpha_D = +45°,$$
$$D_{15} = 0{,}987\text{-}0{,}988,$$

difficile à déterminer à cause de la viscosité du produit. C'est un liquide d'aspect glycériné, à odeur presque nulle, incristallisable, soluble dans la plupart des solvants organiques.

*Analyse.* — Matière, 0ᵍ,1370; $CO^2$, 0ᵍ,5236; $H^2O$, 0ᵍ,1763.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{11}H^{18}O$=166. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 79,15 | 79,5 |
| H » ..... | 10,84 | 10,8 |

*Analyses du phtalate acide de l'alcool en* $C^{11}$

$$C^6H^4\begin{cases}COOH\\COO-C^{11}H^{17}\end{cases}$$

1° *Combustion.* — Matière, $0^g,1370$; $CO^2$, $0_g,3631$; $H^2O, 0^g,0943$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{19}H^{22}O^4$ (P. M. = 314). |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 72,26 | 72,6 |
| H » ..... | 7,63 | 7,03 |

2° *Titrage par la potasse alcoolique des deux carboxyles.* — Poids matière $0^g,315$. La solution de potasse alcoolique est titrée par de l'acide sulfurique $\frac{N}{2}$ chaque centimètre cube : $0,0245\,SO^4H^2$.

Nous calculons en $SO^4H^2$, $4^{cm^3}$ de liqueur de potasse ont été employés pour la saponification (différence $10,6 - 6,6 = 4$), soit en acide sulfurique :

$$0,0245 \times 4 = 0,0980,$$

ce qui fait

$$\frac{0,0980 \times 100}{0,315} = 31,11 \text{ pour } 100 \text{ en } SO^4H^2,$$

pourcentage calculé :

$$\frac{98 \times 100}{314} = 31,2.$$

3° *Titrage par neutralisation à la potasse* $\frac{N}{20}$ *du carboxyle libre.* — Poids matière $0^g,315$.

Pour neutraliser, on emploie $20^{cm^3},2$ de potasse $\frac{N}{20}$ soit en acide sulfurique

$$0,00245 \times 20,2 = 0,04949,$$

soit, pour 100, en acide sulfurique,

$$\frac{0,04949 \times 100}{0,315} = 15,7.$$

Pourcentage calculé en acide sulfurique

$$\frac{49 \times 100}{314} = 15,6.$$

Nous avons dit que l'alcool en $C^{11}$ se déshydratait par chauffe prolongée sur la potasse alcoolique en se transformant en oxyde en $C^{22}$ symétrique. Ce corps bout à 235°-240° sous 25$^{mm}$. Sa densité à 20° est de 0,983.

*Combustion.* — Matière, 0$^g$,1596; $CO^2$, 0$^g$,4906 (C, 0$^g$,1337); $H^2O$, 0$^g$,1440 (H, 0$^g$,0160).

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{11}H^{17}-O-C^{11}H^{17}$ (P.M. = 314). |
|---|---|---|
| H pour 100..... | 10,02 | 10,8 |
| C » ..... | 83,83 | 84 |

RECHERCHE DE LA CONSTITUTION DE L'ALCOOL EN $C^{11}$ ET DE SON ÉTHER-OXYDE.

Nous connaissons la composition centésimale de l'alcool de synthèse $C^{11}$, nous savons qu'il est primaire; il faut maintenant que nous déterminions sa structure. Est-il dérivé du camphène ou du camphre ? Pour résoudre ce problème, nous avons fait l'oxydation au permanganate de potasse.

1° *Oxydation au permanganate de potasse en présence de carbonate de soude.* — On agite une dissolution de 50$^g$ d'alcool en $C^{11}$ dans 50$^g$ de benzine avec une dissolution de 150$^g$ de $MnO^4K$ et 100$^g$ de $CO^3Na^2$ dans 3000$^{cm^3}$ d'eau distillée. L'agitation dure une dizaine d'heures. La liqueur permanganatique est alors décolorée. On entraîne à la vapeur d'eau, le distillat est salé et épuisé à la benzine. On décante, on sèche le solvant, on le distille. Il reste comme résidu un produit à odeur camphrée spéciale de camphénylone. On prend 2$^g$ de cette cétone présumée et on l'agite avec 2$^g$ de chlorhydrate de semi-

carbazide et 4g d'acétate de soude cristallisé, ces deux sels en solution aqueuse concentrée. Au bout de quelques heures il y a prise en masse cristalline. On filtre, on lave à l'eau sur filtre pour enlever les sels solubles. On laisse sécher à l'air et l'on cristallse dans l'alcool deux fois. P. F. = 223°-224°. On confronte avec la semi-carbazone de la camphénylone type. Il n'y a point d'abaissement du point de fusion, ce qui nous fait conclure à l'identité. L'alcool en $C^{11}$ est donc certainement de *nature camphénique et non transposé*. Rendement en camphénylone 10g.

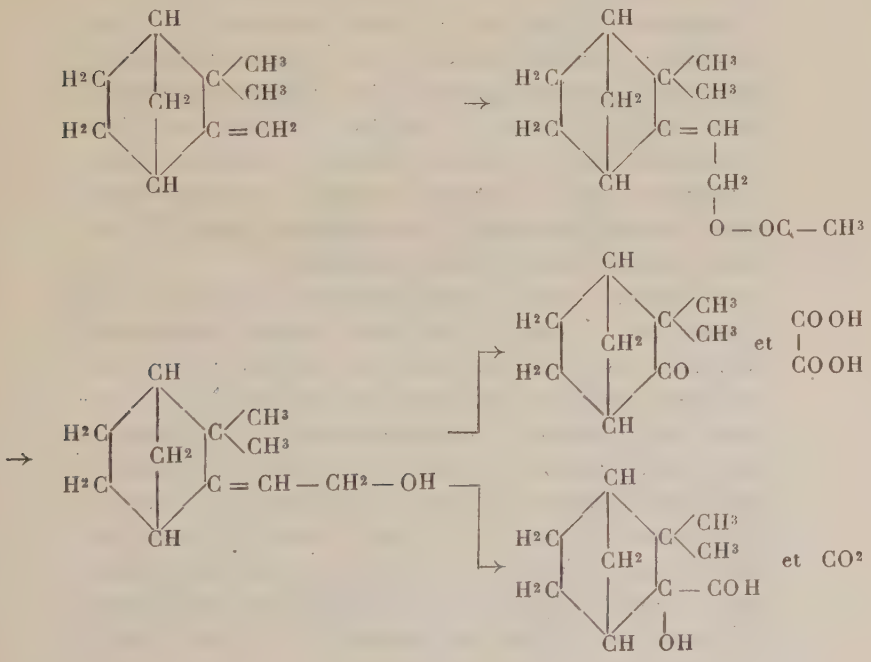
*Étude des acides engendrés.* — Après l'entraînement, on filtre les eaux alcalines pour séparer le bioxyde de manganèse formé. Les eaux sont concentrées dans le vide, d'abord dans un grand ballon, puis dans un tout petit récipient. Le résidu sec est extrait au soxhlet pour la recherche du triol possible, théoriquement. Nous ne trouvons rien dans l'éther. Le résidu qui ne s'est pas extrait est dissous dans l'eau (peu d'eau) et acidifié. On prend toutes précautions pendant cette acidification qui est faite à l'acide chlorhydrique, en refroidissant. On obtient ainsi, après épuisement à l'éther, lavage de l'éther à l'eau, séchage au sulfate de soude, distillation de l'éther, un acide d'abord huileux, puis cristallisable. Rendement 13g.

L'acide brut obtenu est traité par une solution de soude assez concentrée, il y a prise en masse immédiate. Le sel de soude peu soluble formé a une apparence nacrée. On l'essore sur plaque de porcelaine poreuse et on l'obtient ainsi presque blanc. On le recristallise dans l'eau bouillante qui l'abandonne à froid très blanc. On l'essore à nouveau et l'on met l'acide en liberté comme il est dit pour l'acide brut. On obtient un acide presque blanc qu'on cristallise dans l'alcool faible. Après essorage sur porcelaine on l'obtient pur et blanc à point de fusion

fixe. P.F. = 184°. Nous confrontons avec de l'acide oxycamphénylanique préparé avec le camphène : les deux produits sont identiques. Il y a une erreur de point de fusion dans tous les Ouvrages spéciaux de chimie terpénique (*Würtz* (dernier supplément) répète cette erreur). On donne comme point 170°, mais Aschan dans un récent travail donne le point que nous avons trouvé : 184°.

Les eaux acidifiées à l'acide chlorhydrique sont traitées (partie aliquote) par une solution d'acétate de chaux. Il y a un précipité de sel de chaux insoluble que nous avons caractérisé comme de l'oxalate de chaux (*voir* travail sur le bromocamphène et l'acide en $C^{11}$, de synthèse).

Nous possédons les éléments nécessaires pour la détermination formelle de l'alcool obtenu. La dérivation a eu lieu dans le $CH^2$ et nous pouvons schématiser dès à présent l'alcool de synthèse et ses produits de dérivation.



L'acide dioloïque possible n'existe pas dans les produits d'oxydation. Il y a combustion du carbone terminal, à l'état de $CO^2$ probablement et le résidu en $C^{10}$ qui reste s'oxyde alors à la façon du camphène initial.

*Analyses de l'acide oxycamphénylamique* (P. F. 184°). — Matière, $0^g,2055$; $CO^2$, $0^g,4920$; $H^2O$, $0^g,1600$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{16}O^3$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 65,2 | 65,22 |
| H » ..... | 8,64 | 8,70 |

*Neutralisation.* — Matière, $0^g,3058$: potasse $\frac{N}{10}$, $3^{cm^3}$, soit, en en acide sulfurique, $0,08085\ SO^4H^2$.

Pour la molécule = 184 :

$$\frac{0,08085 \times 184}{0,3058} = 48,6\,SO^4H^2 \qquad (\text{théorie} = 49).$$

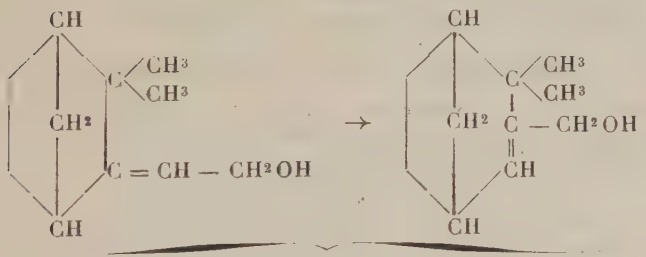
*Oxydation de l'alcool en* $C^{11}$ *au permanganate de potasse en liqueur fortement basique.* — Nous nous sommes demandé si l'on obtiendrait malgré l'alourdissement du méthylène, l'extension du second cycle par oxydation permanganatique en liqueur fortement alcaline. Cette extension a lieu. Le carbone terminal est brûlé comme dans l'exemple précédent et le produit principal de l'oxydation est l'acide camphène-camphorique.

On agite, comme dans l'exemple précédent, $50^g$ d'alcool en $C^{11}$ dissous dans une quantité équivalente de benzine avec une solution de $150^g$ de $Mn\,O^4\,K$ et $180^g$ de Na OH dans 3 litres d'eau. On entraîne à la vapeur d'eau pour recueillir la camphénylone, on la caractérise par la semi-carbazone fusible à 223°-224°, on filtre les eaux pour séparer $Mn\,O^2$ et l'on concentre dans le vide pour amener le liquide à un petit volume. Les eaux sont acidifiées en refroidissant. L'acide se précipite cristallisé, on épuise à l'éther. On distille l'éther après lavage à l'eau et l'on recueille une quinzaine de grammes d'acide

cristallisé, mais brun. Cet acide est transformé en sel de soude; le sel est bien soluble cette fois. On lave la solution à l'éther et l'on reprécipite l'acide. On le purifie par lavage à la vapeur d'eau qui le débarrasse de quelques traces d'huile, tandis que l'acide se dissout dans l'eau bouillante. On concentre cette dissolution au bain-marie dans le vide, après l'avoir filtrée. L'acide ainsi purifié cristallise en fins cristaux blancs. P.F. brut = 130°-132°. On cristallise dans l'éther, on l'obtient alors fusible à 135°. On confronte avec de l'acide camphène-camphorique obtenu à partir du camphène. Les deux corps se montrent identiques.

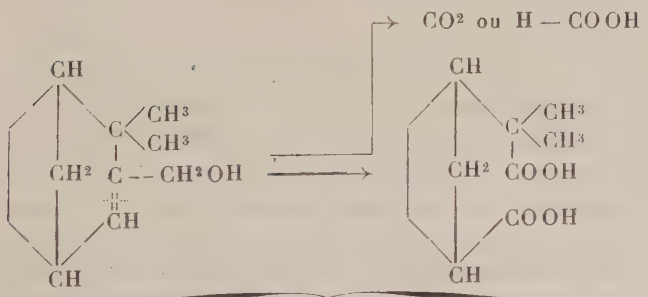
Dans les eaux acides, on caractérise encore l'acide oxalique. L'oxydation peut donc se schématiser ainsi.

*Première phase.*



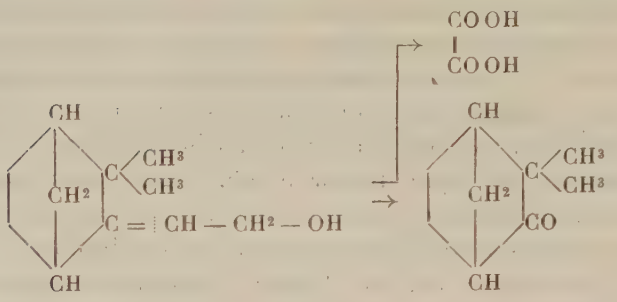

Isomérisation.

*Deuxième phase.*




Double coupure.

En même temps, se produit l'oxydation normale




Constatons que dans les deux modes d'oxydation au permanganate, la coupure a lieu partiellement au delà de la liaison double qui se montre ainsi plus stable que la liaison simple réunissant les deux carbones terminaux.

*Analyses de l'acide camphère-camphorique* (P. F. 135°).

1° *Neutralisation.* — Matière, $0^g,300$; liqueur de potasse $\frac{N}{2}$, $6^{cm3}$, ou, en acide sulfurique, $0,0245 \times 6 = 0,147$.

Pour $C^{10}H^{16}O^4$ ou $C^8H^{14}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ de P. M. = 200 :

$$\frac{0,147 \times 200}{0,3} = 98\,SO^4H^2 \qquad \text{(théorie} = 98).$$

2° *Combustion.* — Matière, $0^g,2566$; $CO^2$, $0^g,5642$; $H^2O$, $0^g,1930$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{16}O^4 = 200$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 59,9 | 60 |
| H » ..... | 8,3 | 8 |

REMARQUES SUR L'OXYDATION PERMANGANATIQUE DU CAMPHÈNE.

Les résultats si différents donnés par l'oxydation permanganatique de l'alcool en $C^{11}$, *selon que le milieu est*

*ou n'est pas fortement basique*, nous ont amené à reprendre quelques essais sur le camphène. Nous avons pensé que le permanganate n'était pas la cause déterminante de la transposition endocyclique, mais que cette transposition était due à l'action isomérisante de l'alcali libre, employé en excès.

Dans la réduction du permanganate selon la formule

$$2\,Mn\,O^4K = 2\,Mn\,O^2 + K^2O + O^3.$$

Il y a bien mise en liberté d'oxyde de potassium et par conséquence, en présence de l'eau, formation de 2 K OH, mais cette potasse est salifiée par les acides organiques formés et n'intervient pas comme isomérisant. Aussi, dans une oxydation du camphène, faite dans les conditions décrites par Aschan (1) à cela près qu'on remplace la potasse caustique par du carbonate de soude, on n'a pas obtenu d'acide camphène-camphorique ou, s'il y en a, il se produit en quantité si faible qu'il a échappé à la caractérisation.

Nous avons donc dissous 25g de camphène dans 5g de benzine pour le rendre liquide; nous avons ajouté à la solution 10g de $CO^3Na^2$ dans 500g d'eau. Nous avons ajouté lentement une dissolution de 64g $Mn\,O^4K$ dans 3200 d'eau, en agitant. L'opération a été faite en 10 heures. L'acide huileux obtenu traité par de la soude à 12 pour 100 s'est pris en une masse solide cristalline, d'aspect nacré, qui constitue le sel de soude peu soluble de l'acide oxycamphénylanique. Cet acide régénéré de son sel fond à 184°. Confronté avec de l'acide oxycamphénylanique préparé d'autre part, il ne provoque pas d'abaissement du point de fusion. Dans les eaux alcalines, du sein desquelles a cristallisé le sel insoluble, on ne peut pas caractériser l'acide camphène-camphorique.

(1) O. Aschan, *Liebig's Ann.*, t. 375, 1910, p. 336.

Pour éviter toute trace d'alcali libre, nous avons refait cette oxydation en présence d'une quantité de sulfate de magnésie équivalente à $K^2O$ susceptible de se former pour éviter la base forte.

$$\begin{array}{rcl} 2\,MnO^4K & = & K^2O + 2\,MnO^2 + O^3 \\ SO^4Mg + K^2O & = & SO^4K^2 + MgO \end{array}$$

soit

$$2\,MnO^4K + SO^4Mg = 2\,MnO^2 + SO^4K^2 + MgO + O^3$$

Nous n'avons pu caractériser l'acide camphène-camphorique. A côté de l'acide oxycamphénylanique, nous n'avons obtenu, à partir des sels solubles, que quelques traces d'acides gras huileux qui se sont séparés par entraînement à la vapeur d'eau et un acide qui ne s'entraîne pas, que nous n'avons pas caractérisé, mais qui s'est oxydé au mélange chromique, ce qui prouve que ce n'était pas de l'acide camphène-camphorique.

Nous n'avons pu, par amorçage, déterminer sa cristallisation. Il nous semble donc bien démontré que l'extension du noyau en $C^5$ vers un cycle hexagonal n'est pas déterminée par l'action de $MnO^4K$, mais est une isomérisation produite par l'action des bases fortement alcalines sur le carbure lui-même. L'isomérisation étant faite, l'oxydation de rupture conduit à l'acide camphène-camphorique.

### DÉGRADATION PAR ÉTAPES DE L'OXYDE SYMÉTRIQUE EN $C^{22}$.

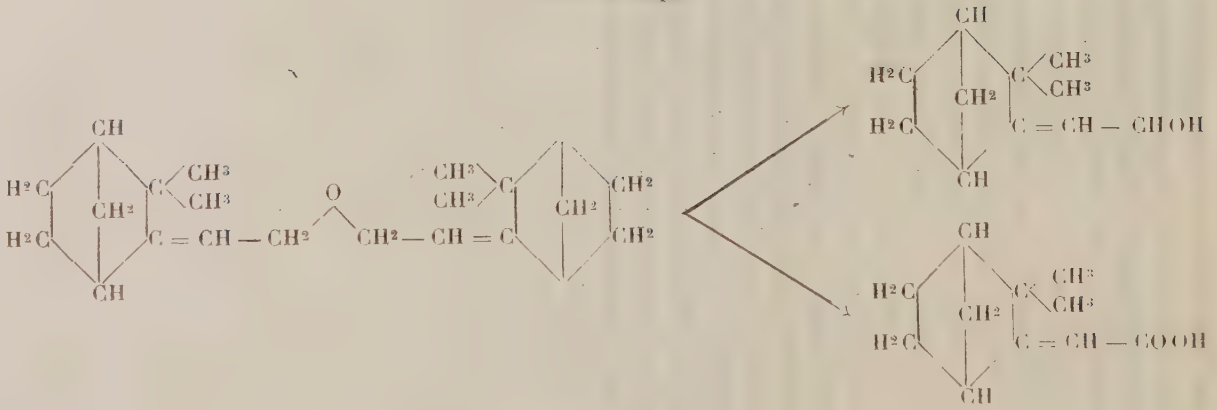
50g d'éther-oxyde sont dissous dans 50g de benzine. On agite pendant 48 heures avec le mélange chromique suivant :

| | g |
|---|---|
| Bichromate de soude | 80 |
| Acide sulfurique à 53°B | 150 |
| Eau | 1000 |

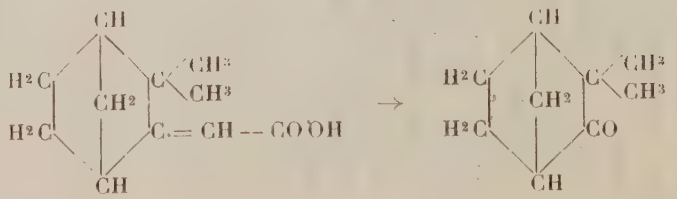
L'oxydation est lente, mais elle se fait bien et donne à la fois un acide et une aldéhyde. Il y a passablement de résines. Nous remarquons la grande différence de vitesse d'oxydation de l'alcool et de l'oxyde en faveur du premier. On épuise le produit d'oxydation à la benzine, on lave les benzines à l'eau et à la soude diluée. Par acidification ménagée à l'acide sulfurique dilué, on précipite un acide qui cristallise et que, par une nouvelle salification, suivie de cristallisation dans l'alcool, on obtient fusible nettement à 124°-125°. On le confronte avec l'acide camphénylidène éthanoïque; ils se montrent identiques.

Il y a dans les huiles neutres un produit bouillant à 130° sous 15$^{mm}$ qui recolore la fuchsine décolorée par $SO^2$ (Schiff). C'est une aldéhyde, on en fait la semicarbazone. P.F. = 233°. C'est l'aldéhyde $C^{11}$ ainsi que le détermine la confrontation avec la semicarbazone type. L'acide pouvant être dégradé en camphénylone nous avons les réactions suivantes qui déterminent complètement la structure de l'oxyde symétrique.

*Première étape.*



*Deuxième étape.*



DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES DE LA FONCTION ALCOOLIQUE.

Nous allons poursuivre l'étude de l'alcool en $C^{11}$ par d'autres dérivés.

*Étude de la liaison éthylénique.* — Par bromuration dans un solvant saturé, nous fixons à peu près 2 Br, mais sans obtenir de produit cristallisé. Le dibromure est une huile assez épaisse, indistillable.

*Diphényluréthane.* — Nous suivons la méthode de H. et E. Erdmann (1) perfectionnée par Von Soden et Treff dans leur étude du nérol (2). On chauffe au bain-marie pendant 5 heures.

| | |
|---|---|
| Alcool $C^{11}$ | $2^{g}0$ |
| Pyridine anhydre | 28 |
| $CO-Cl$ / $Az\langle C^6H^5 / C^6H^5$ | 28 |

La masse colorée obtenue est dissoute dans $100^{cm^3}$ d'éther et agitée avec une solution concentrée d'acide tartrique, de façon à enlever la majeure partie de la base et aussi la matière colorante rouge qui s'est formée. L'uréthane brute est alors entraînée à la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'huile. Cette huile est de la diphénylamine provenant de la destruction de l'excès de

$$\begin{matrix} CO-Cl \\ | \\ Az\langle C^6H^5 \\ \quad\ C^6H^5 \end{matrix}$$

En effet

$$\begin{matrix} CO-Cl \\ | \\ Az\langle C^6H^5 \\ \quad\ C^6H^5 \end{matrix} + H-OH = CO^2 + HCl + AzH\langle \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

(1) *J. für praktische Chemie*, t. II, p. 56-58; *Centralblatt*, t. II, 1897, p. 706.

(2) Von Soden et Treff, *Berichte*, t. XXXIX, 1906, p. 906-914.

Le résidu non entraînable contient encore beaucoup de diphénylamine. Pour l'en débarrasser, on traite sa solution éthérée bien desséchée et en la refroidissant fortement, par de l'acide sulfurique froid à 20 pour 100 de $SO^4H^2$ ajouté goutte à goutte tant qu'il se produit un précipité de sulfate de diphénylamine. Le produit restant dans l'éther est neutralisé au carbonate de soude. Par distillation de l'éther, il reste la diphényluréthane qui est huileuse pendant quelques jours, puis se concrète, Elle est très difficile à purifier et accompagnée d'une matière résineuse qui empêche la cristallisation. On lave les cristaux englués de résine par broyage au mortier avec un peu d'alcool, puis on les essore sur plaque de porcelaine et finalement on cristallise dans l'alcool. La diphényluréthane est peu soluble à froid dans ce solvant. Elle a été engendrée par la réaction

$$C^{11}H^{17} - OH + CO\,Cl - Az\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix} = HCl$$

(à l'état de chlorhydrate de pyridine) et

$$CO\begin{matrix}Az\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\\O - C^{11}H^{17}\end{matrix}$$

*Analyses.*

*Combustion.* — Matière, $0^g,1400$; $CO^2$, $0^g,4136$; $H^2O$, $0^g,1006$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{24}H^{27}AzO^2=361$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 79,8 | 79,7 |
| H » ..... | 7,9 | 7,4 |

*Dosage d'azote.* — Matière, $0^g,1700$: volume, $6^{cm^3}$ à 24°,5 sous $763^{mm}$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{24}H^{27}AzO^2$. |
|---|---|---|
| Az pour 100..... | 4,2 | 3,878 |

*Éther pyruvique* $CH^3\,CO.CO\,O.C^{11}\,H^{12}$. — Nous avons songé à préparer cet éther que Bouveault faisait volontiers pour caractériser les alcools. La présence dans la molécule d'un carbonyle permet de faire une semi-carbazone de point de fusion élevé et souvent caractéristique. On mélange 25 d'acide pyruvique (excès) avec 35g de camphénylidène éthanol pur; on chauffe au bain-marie pendant 6 minutes. L'éthérification est instantanée et la décantation de l'eau se produit. On sèche dans le vide au bain-marie, puis on distille : P.E.$^{10}$ = 150°-155°.

*Semi-carbazone.* — 12g d'éther pyruvique sont dissous dans 15g d'alcool éthylique. On agite avec solution mixte concentrée de 18g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 18g d'acétate de soude. La semi-carbazone se précipite cristallisée. On la lave abondamment à l'eau et on la cristallise dans l'alcool. On l'obtient très pure de P. F. = 167°.

C'est un dérivé caractéristique de l'alcool $C^{11}$.

Réactions :

$$CH^3 - CO - COOH + C^{11}H^{17} - OH$$
$$= H^2O + CH^3CO - COO - C^{11}H^{17}$$

$$CO\begin{matrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH - AzH^2\end{matrix} + CH^3 - CO - COO - C^{11}H^{17}$$

Pyruvate.

$$= CO\begin{matrix}\diagup Az = C\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown COO - C^{11}H^{17}\end{matrix} \\ \diagdown AzH - AzH^2\end{matrix}$$

Semicarbazone

*Analyse de la semi-carbazone.*

*Combustion.* — Matière, 0g,0832; $CO^2$, 0g,1862; $H^2O$, 0g,0596.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{15}H^{23}Az^3O^3$. (P. M. 293). |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 61,02 | 61,4 |
| H » ..... | 7,95 | 7,8 |
| Az » ..... | 14,302 | 14,334 |

*Dosage d'azote.* — Volume d'azote lu sur la potasse, $12^{cm^3},2$ à 22° sous $768^{mm}$ :

| | |
|---|---|
| Az pour 100..... | 14,268 |
| Volume d'azote lu sur l'eau, $12^{cm^3},2$ à 19° sous $762^{mm}$ : | |
| Az pour 100..... | 14,302 |

## CHAPITRE III.

### Éther chlorhydrique $C^{10}H^{15} - CH^2.Cl$.

*Préparation.* — On dissout 250g d'alcool $C^{11}$ aussi pur que possible dans 500g de toluène. On chauffe le mélange au bain d'huile à 140°-150° (température extérieure) et l'on fait passer un violent courant de HCl sec. L'éther chlorhydrique se fait selon la réaction

$$R.OH + HCl \rightleftharpoons R.Cl + H.OH.$$

L'hydrolyse inverse est d'ailleurs possible ainsi que nous le montrons plus loin. Il faut donc éliminer l'eau du champ de la réaction pour tendre vers la réaction totale. Nous avons réalisé un appareil qui répond parfaitement au but et qui donne d'excellents résultats. Cet appareil est en même temps éliminateur et compteur d'eau. Il permet de faire les éthers chlorhydriques de polyalcools d'une façon graduée. On peut par exemple, selon le procédé de Fauconnier (*Thèse*, Paris, 1899), faire d'abord de la monochlorhydrine de la glycérine, puis de la dichlorhydrine (dans ce cas on n'emploie pas de solvant). Le solvant choisi peut être autre que le toluène. Il est déterminé par le point d'ébullition que l'on désire pour le mélange. On arrive par ce moyen à rendre totale une réaction limitée. Les conditions d'une bonne élimination d'eau sont les suivantes :

1° Un courant rapide de HCl;

2° Une température assez élevée pour que l'ébullition du solvant soit suffisante,

A côté de l'éther chlorhydrique, il y a parfois formation d'oxyde symétrique. C'est notre cas.

*Rendements comparatifs.*

| | |
|---|---|
| Chlorure d'alcool | $125^g$ |
| Éther oxyde | $80^g$ |
| Un peu de résines. | |

On sépare les deux corps du toluène par rectification dans le vide. On obtient tout d'abord de toluène, puis le chlorure

$$P.E^6 = 100°\text{–}102°,$$
$$P.E^{15} = 110°.$$

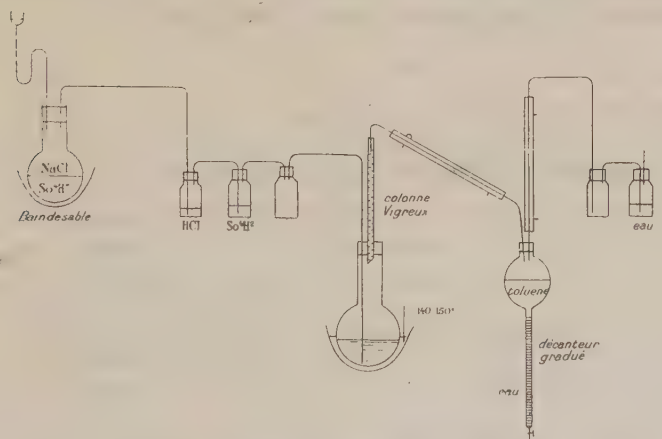
l'éther oxyde

$$P.E^{10} = 215°,$$

ce dernier résultant de la déshydratation de l'alcool par H Cl :

$$2\,C^{10}H^{15} - CH^2OH + HCl = (HCl + Aq) + (C^{10}H^{15}.CH^2)^2O.$$

Oxyde symétrique.




Appareils à préparer les chlorures d'alcool.

*Deuxième mode de préparation.* — $PCl^5$ réagit sur l'alcool $C^{11}$ en solution ligroïnique pour donner le chlo-

rure d'alcool avec formation simultanée de $PO\,Cl^3$. On lave à l'eau, à la soude froide, on distille le solvant après l'avoir soigneusement séché au sulfate de soude :

$$E^{18} = 110^0, \qquad D^{15} = 1020.$$

*Troisième mode de préparation.* — On fait réagir sur 104g de $PCl^5$ en refroidissant 157g d'éther oxyde. $PCl^5$ disparaît d'après la réaction

$$PCl^5 + C^{11}H^{17} - O - C^{11}H^{17} = PO\,Cl^3 + 2C^{11}H^{17}Cl.$$

On a obtenu ainsi 60g de chlorure d'alcool très pur de $P.E^{15} = 110^0$.

Il y a des résines dans cette réaction. Il faudrait la modérer par dilution dans de l'éther de pétrole.

*Propriétés physiques.* — Nous avons donné le point d'ébullition et la densité. C'est un liquide beaucoup plus mobile que l'alcool $C^{11}$ et soluble dans les solvants organiques. Il n'est pas très soluble dans l'alcool à 95° :

$$\alpha_D = + 27,38.$$

*Analyses.*

*Combustion.* — Matière, 0g,1518; $CO^2$, 0g,3978; $H^2O$, 0g,1320

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{15}-CH^2Cl$ (P. M. 184,5). |
|---|---|---|
| C pour 100..... ..... | 71,46 | 71,54 |
| H » ..... | 9,60 | 9,21 |
| Cl » ..... | » | 19,24 |

*Indice de saponification* P. M. = 184,5. — Matière, 0g,3306 Potasse alcoolique $30^{cm^3} = 150^{cm^3}\,SO^4H^2\,\frac{N}{20}$ On chauffe 8 heures, la neutralisation ne demande plus que $114^{cm^3},3$. Différence $(150^0 - 114^0,3) = 35,7$.

Exprimons en potasse

$$0,028 \times 35,7 = 0,9996, \qquad 0,9996 \times 184,5 = 184,4262.$$

Indice

$$\frac{184,4262 \times 100}{0,3306 \times 56} = 99,6.$$

*Dosage de chlore* (d'après Baubigny et Chavanne).

*Première analyse.* — Matière, $0^g,1191$; Ag — Cl, $0^g,090$; Cl, $0^g,022$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{11}H^{17}Cl$. |
|---|---|---|
| Cl pour 100..... | 18,47 | 19,24 |

*Deuxième analyse.* — Matière, $0^g,1058$; Ag — Cl, $0^g,08$; Cl, $0^g,0197$.

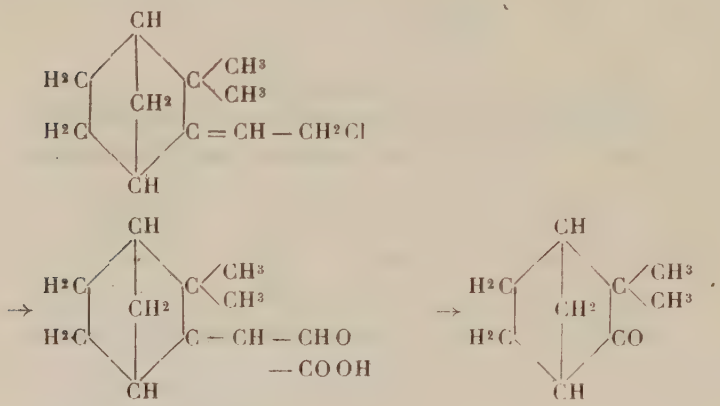
| | Trouvé. | Calculé pour $C^{11}H^{17}Cl$. |
|---|---|---|
| Cl pour 100..... | 18.6 | 19,24 |

CONSTITUTION DU CHLORURE D'ALCOOL.

Nous avons fait l'oxydation du chlorure au permanganate de potasse. Nous avons obtenu de la camphénylone caractérisée par sa semi-carbazone fusible à 223°-224°; nous avons aussi dégradé le chlorure d'alcool par étapes, de la même manière que l'oxyde symétrique en $C^{22}$. Nous oxydons dans les mêmes conditions en solution benzénique, sans chauffer. Agitation 20 heures. La solution est complètement réduite.

On lave les benzines à la soude. On rectifie dans le vide. Les solutions de soude acidifiées par $SO^4H^2$ dilué donnent de l'acide qui, purifié par deux salifications suivies de régénération et cristallisé dans l'alcool, fond à 124°-125°. Pas de dépression du point de fusion, par mélange avec l'acide type. Dans les parties neutres, on trouve un peu d'aldéhyde qu'on identifie par la semi-carbazone de

P.F. = 233°. L'acide en $C^{11}$ pouvant être dégradé en camphénylone, nous sommes en droit d'écrire les dérivations suivantes :




*Le chlorure d'alcool est donc du type camphène. Remarquons que l'oxydation chromique s'oriente en chaîne latérale. Le méthylcamphène dont le chlorure* $C^{11}$ *est le dérivé* Ω *chloré reste inerte dans les mêmes conditions et le camphène initial subit un bouleversement profond.*

*Essais de transposition.* — Vis-à-vis de l'oxydation nous pouvons dire que le noyau du camphénylane est ici tout à fait stabilisé. Il en est de même vis-à-vis de l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas constaté trace de chlorhydrate de chlorure. Nous avons opposé au chlorure l'acide bromhydrique sec qui s'était montré ailleurs comme l'agent le plus actif de transposition. Il ne se combine pas : *C'est un exemple de stabilisation absolue, par suite de l'alourdissement et de l'allongement de la chaîne latérale.*

*Hydrolyse du chlorure d'alcool.* — Elle est fonction du temps dans des conditions de dilution à peu près identiques.

*Premier titrage* (durée 10 heures). — La matière est chauffée au bain d'huile à reflux :

Matière..... $0^g,6892$
Eau..... $450^{cm^3}$

Titrage à la potasse $\frac{N}{10}$ :

HCl libre..... 62,9 pour 100

*Deuxième titrage* (durée 14 heures) :

Matière..... $0^g,5502$
Eau..... $330^{cm^3}$

Titrage à la potasse $\frac{N}{10}$ :

HCl libre..... 69,8 pour 100

*Troisième titrage* (durée 22 heures) :

Matière..... $0^g,6952$
Eau..... $480^{cm^3}$

Titrage à la potasse $\frac{N}{10}$ :

HCl libre..... 78,7 pour 100

RÉDUCTION DU CHLORURE D'ALCOOL.

Nous avons pensé que la réduction par l'hydrogène produit sous l'action du sodium sur l'alcool absolu nous conduirait au méthylcamphène. Les exemples de ce genre abondent dans la littérature (1). Nous avons vu dans la revue théorique d'ensemble que cette réduction était accompagnée parfois d'alcoylation accessoire. Dans l'exemple cité, du chlorure de myrtényle, il se faisait 25 pour 100 de dérivé alcoylé.

*Le chlorure de camphénylidène éthanol ne se réduit absolument pas dans les mêmes conditions opératoires.* C'est

(1) SEMMLER et BARTELT, *loc. cit.* — SEMMLER et ZAAR, *Berichte*, t. XLIV, 1911, p. 460.

l'alcoylation qui devient totale et le produit de la réaction est constitué par l'éther-oxyde mixte

$$C^{10}H^{17} - O - C^2H^5.$$

On dissout 100$^g$ de chlorure d'alcool dans 500$^g$ d'alcool absolu. On fait couler peu à peu cette solution sur 55$^g$ de sodium (excès). La réaction est brutale, on chauffe légèrement à la fin pour faire disparaître tout le sodium. On précipite par l'eau lorsque l'opération est terminée, on décante l'huile et l'on rectifie les alcools à la colonne Vigreux. Le résidu est réuni à l'huile décantée.

Rectification dans le vide : La majeure partie du produit distille à 125°-130° sous 8$^{mm}$ et à la pression ordinaire à 230°. Il est souillé d'un peu d'alcool en $C^{11}$ provenant de la saponification, aussi le distille-t-on sur du sodium.

*Combustion du produit* (P. $E^n = 230°$; $D^{15} = 0,917$). — Matière, 0$^g$,1600; $CO^2$, 0$^g$,4722; $H^2O$, 0$^g$,1684.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{17}-O-C^2H^5=C^{13}H^{22}O$ |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 80,4 | 80,4 |
| H » ..... | 11.6 | 11.3 |

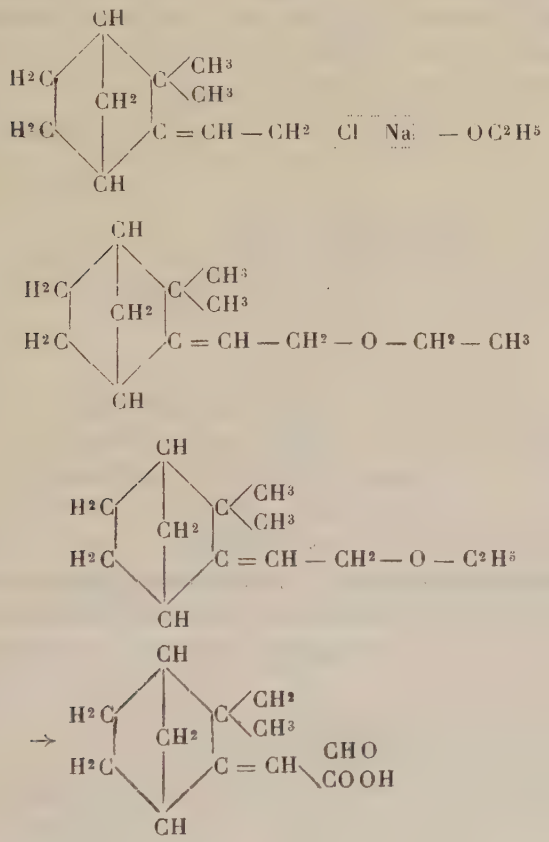
Nous avons préparé le même oxyde mixte par réaction de l'alcoolate de sodium sur le chlorure d'alcool.

300$^g$ d'alcool absolu sont coulés sur 60$^g$ de sodium. Tout le sodium se dissout. On fait réagir sur la solution le chlorure qu'on coule d'abord sans chauffer : la réaction se déclare aussitôt et du Na Cl se précipite. On chauffe pendant 1 heure à reflux. Le traitement est le même que précédemment. Le produit obtenu bout à 128° sous 10$^{mm}$. Il a les mêmes constantes que le produit obtenu pendant l'hydrogénation.

*Oxydation par le mélange chromique de l'éthoxy-alcool.* — Mêmes conditions que pour le chlorure d'alcool : 50$^g$

d'éthoxy-alcool dans 50g de benzine, 1000g d'eau, 150g d'acide sulfurique, à 53° B., 80g de $Cr^2O^7Na^2 + 2H^2O$.

L'oxydation est très lente, il faut chauffer vers 40°-50° pendant 50 heures. On caractérise l'acide camphénylidène acétique qui s'est formé abondamment. Il y a peu d'aldéhyde.



*Réduction du chlorure d'alcool au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique.* — On réduit 50g de chlorure d'alcool par 200g de zinc amalgamé et 600cm³ d'acide chlorhydrique à 50 pour 100. On ajoute par petites portions

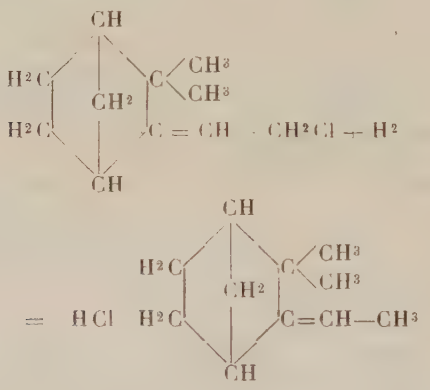
de l'acide chlorhydrique ordinaire. La réduction est faite de 110° à 130° (BH). On entraîne à la vapeur d'eau. On rectifie à la pression ordinaire.

Première fraction vers 178°-185°.

Deuxième fraction au-dessus de 200°.

On rectifie sur du sodium la première fraction. Le sodium se dissout en partie pour former un alcoolate et le carbure qui reste inaltéré bout à 178°. C'est du méthylcamphène engendré par la réaction

$$C^{11}H^{17}Cl + H^2 = HCl + C^{11}H^{18}.$$




*Propriétés physiques.* — Identiques à celles du méthylcamphène de la réduction du camphénylidène-éthanal :

$$D^{15} = 0,888$$
$$[\alpha]_D = +4°,28$$

(racémisation par HCl partielle).

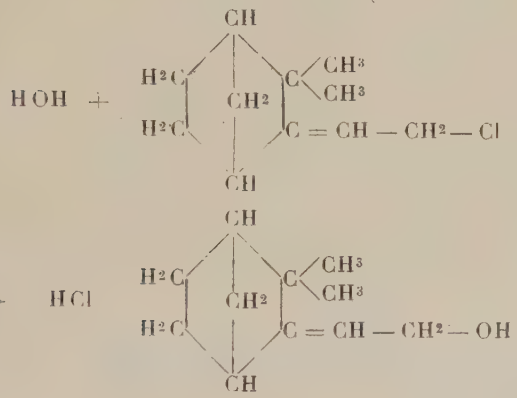
Nous en ferons plus loin une étude plus complète.

*Combustion.* — Matière, 0ᵍ,1042; $CO^2$, 0ᵍ,3350; $H^2O$, 0ᵍ,1160

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{11}H^{18}$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 87,6 | 88 |
| H » ..... | 12,3 | 12 |

Les parties lourdes de l'opération sont constituées par de l'alcool $C^{11}$ provenant de l'hydrolyse du chlorure en milieu chlorhydrique faible :

$$C^{11}H^{17}-Cl + H-OH = C^{11}H^{17}OH + HCl.$$



*Oxydation spontanée de l'éthoxy-ol.* — De l'oxyde mixte, conservé pendant 4 ans, donne la réaction des aldéhydes : recoloration du réactif fuchsine $SO^2$. Il donne une combinaison bisulfitique et le flacon est tapissé à sa base de cristaux. Ces cristaux sont de l'acide camphénylidène acétique pur. L'aldéhyde formée est l'aldéhyde correspondante. Cette autoxydation est singulière, car elle suppose une préalable isomérisation :

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-O-CH^2-CH^3 \rightarrow \overset{|}{\underset{|}{C}}=CH-CH-OH-CH^2-CH^3.$$

Le produit autoxydé dégage une forte odeur d'acide acétique.

### SYNTHÈSES A PARTIR DU CHLORURE D'ALCOOL.

Nous avons pu réaliser plusieurs synthèses à partir du chlorure d'alcool :

1° Par doublement au moyen du sodium;

2° Par action du magnésium;

3° Par action sur l'alcoolate de sodium

$$(C^{10}H^{15} - CH^2ONa);$$

4° Par action du cyanure de sodium.

1° *Synthèse d'un carbure terpénique en* $C^{22}$. — On dissout 150$^g$ de chlorure d'alcool dans 500$^g$ d'éther anhydre, on introduit dans la solution 40$^g$ de sodium en fil. Dès le lendemain, il se dépose une poudre fine de chlorure de sodium et l'on voit peu à peu le sodium bleuir et se désagréger. Au bout de 4 à 5 jours la réaction est terminée : On filtre l'éther, on lave le sodium et le chlorure de sodium à l'éther. On distille l'éther et l'on entraîne à la vapeur d'eau. Le produit s'entraîne très peu et le résidu inentraînable est épuisé à l'éther. On sèche cet éther au sulfate de soude et l'on distille le résidu dans le vide. Il y a très peu de résines et le produit bout à un point remarquablement fixe.

$$P.E^{25} = 210°.$$

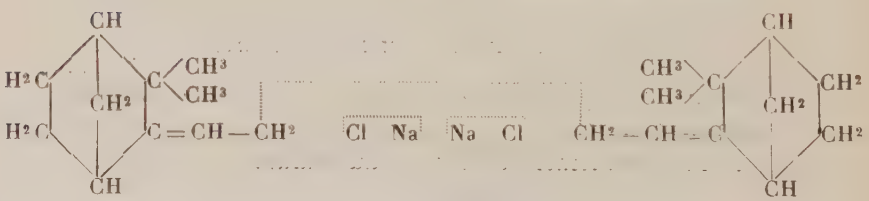
Huile épaisse très légèrement colorée :

$$D^{15} = 0,952,$$
$$[\alpha_D] = +67,30.$$

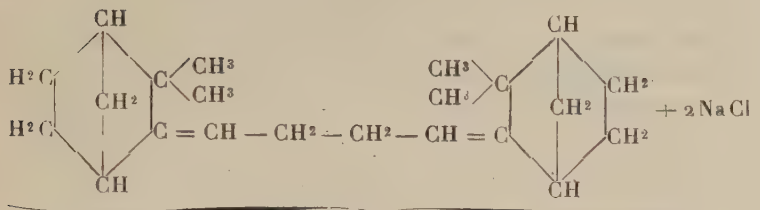
*Combustion.* — Matière, 0$^g$,1490; $CO^2$, 0$^g$,4825; $H^2O$, 0$^g$,1520.

| | Trouvé. | Calculé pour $(C^{11}H^{17})^2$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 88,32 | 88,59 |
| H » ..... | 11,34 | 11,4 |

La réaction est un doublement (réaction de Wurtz).



d'où




Dicamphénylidène-butane.

*Propriétés chimiques.* —Ce corps en solution dans CH $Cl^3$ prend du brome, mais il est difficile de connaître la capacité exacte de saturation à cause d'une coloration rougeâtre qui se développe et ne permet pas de saisir la fin de la bromuration.

Il est remarquablement stable vis-à-vis du permanganate aqueux, comparable en cela à un autre produit bimoléculaire de la série : l'éther-oxyde symétrique de l'alcool en $C^{11}$.

2° *Action du magnésium sur le chlorure d'alcool.* — On met dans un ballon de $2^l$ 20$^g$ de magnésium avec 5$^g$ de $C^2 H^5 Br$ et 30$^g$ d'éther anhydre, on amorce une réaction magnésienne. On a dissous d'autre part dans 300$^g$ d'éther anhydre 92$^g$ de chlorure d'alcool $C^{11}$ et 15$^g$ de $C^2 H^5 Br$. La réaction amorcée se continue parfaitement et marche avec grand dégagement de chaleur. On la termine par une chauffe prolongée. On fait passer dans le magnésien supposé un courant de $CO^2$ parfaitement sec, en refroidissement la solution éthérée à l'eau glacée.

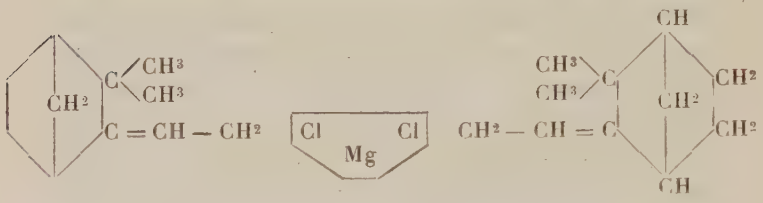
L'opération dure une dizaine d'heures. On traite à ce moment par de l'acide sulfurique dilué, mélangé de glace. On lave l'éther à l'eau, puis à la soude. Ces eaux de soude acidifiées par de l'acide sulfurique dilué ne donnent pas trace d'acide en $C^{12}$ espéré. Il n'y a donc pas eu de magnétien et la réaction s'est déviée dans un autre sens, formation probable de Mg $Cl^2$ et doublement de la molé-

cule comme dans le cas de l'action du sodium. La solution éthérée est distillée et le résidu entraîné à la vapeur d'eau. Les parties inentraînables sont épuisées à l'éther et distillées dans le vide.

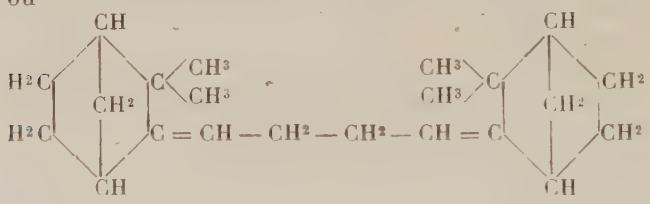
$$PE^{25} = 210^{\circ},$$
$$D^{15} = 0,952.$$

Il y a identité parfaite avec le produit de la réaction de Würtz.

La réaction s'exprime donc parallèlement à celle-là :



d'où



3° Nous avons voulu préparer par une réaction classique régulière l'oxyde symétrique $C^{11}H^{17} - O - C^{11}H^{17}$ obtenu par déshydratation de l'alcool en $C^{11}$ par HCl et par la potasse alcoolique

Dans 100$^{g}$ d'éther anhydre, on met 3$^{g}$ de sodium en fils. On ajoute 21$^{g}$ d'alcool $C^{11}$. Le sodium s'attaque bien et l'alcoolate se dissout presque entièrement. On ajoute après 3 jours de réaction 24$^{g}$ de chlorure d'alcool $C^{11}$. Du chlorure de sodium se précipite. On lave à l'eau, sèche l'éther, distille l'éther, puis le produit :

$$P{\cdot}E^{20} = 235^{\circ} \text{ sous } 25^{mm},$$
$$D^{15} = 0,983$$

C'est l'oxyde symétrique en $C^{22}$.

4e *Synthèse du premier terme de la série en* $C^{12}$ :

$$C^{10}H^{15} - CH^2 - CAz.$$

On pulvérise soigneusement 80g de CAz Na. On le dissout dans 200g d'eau. Il y a immédiate dissolution. On ajoute 300g d'alcool à 95 dans cette solution, on la chauffe à 50°-60° et on l'agite. On fait alors couler peu à peu 150g de chlorure d'alcool récemment distillé. La réaction est nettement exothermique. Après 1 heure d'agitation, la solution est encore décantable. Si l'on tarde, il se produit une coloration d'abord brune, puis noire qui empêche la décantation. On précipite par l'eau et l'on décante. Le nitrile brut est entraîné à la vapeur d'eau surchauffée vers 130°, en le chauffant au bain d'huile. Le nitrile brut entraîné est séparé par distillation dans le vide du chlorure d'alcool et de l'alcool provenant de la saponification de ce dernier (d'ailleurs en petite quantité).

*Propriétés physiques du nitrile en* $C^{12}$ ($P.E^{12} = 140°$).

$D^{15} = 0,959$; $D^{20} = 0,963$; $[\alpha]_D = + 61°,20$.

*Combustion.* — Matière, 0g,1476; $CO^2$, 0g,4430; $H^2O$, 0g,1260.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{12}H^{17}Az$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 81,84 | 82,2 |
| H » ..... | 9,4 | 9,7 |

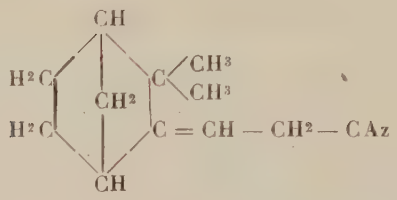
*Dosage d'azote.* — Poids matière, 0g,2077; volume trouvé, 14cm3,4 à 22°,5 sous 756mm.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Az pour 100..... | 7,968 | 8 |

*Formule de dérivation.* — La réaction de transformation est la suivante :

$$C^{10}H^{15} - CH^2 - Cl + Na - CAz = C^{10}H^{15} = CH^2 - CAz + NaCl.$$

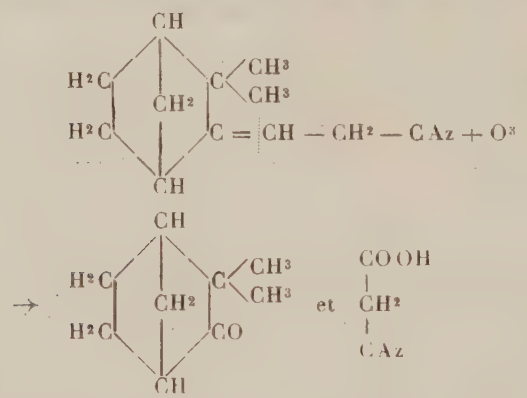
*Formule de structure :*



*Oxydation au permanganate.* — 10g de nitrile sont agités à la température ordinaire avec une solution de 20g de permanganate dans 500g d'eau. L'oxydation est immédiate Traitement connu.

On fait la semi-carbazone : 3g cétone, 5g chlorhydrate, 10g d'acétate de soude. P. F. après deux cristallisations dans l'alcool : 223°-224°.

Ce résultat s'exprime par les schémas qui suivent :



HYDRATATION DU NITRILE $C^{12}$. ESSAI DE PRÉPARATION DU CAMPHÉNYLIDÈNE PROPANOÏQUE.

On dissout 50g de nitrile dans 250g d'alcool contenant en dissolution 50g de potasse caustique. On chauffe à reflux pendant 20 heures. Il y a dégagement régulier d'ammoniac et, si le nitrile est bien pur quand l'opération

est terminée, on ne trouve pas trace d'huile, ni d'amide. La transformation conduit entièrement au stade extrême de l'hydratation :

$$C^{10}H^{15}-CH^2-CAz+2H^2O=C^{10}H^{15}-CH^2-COOH+AzH^3$$

On lave par précaution la solution alcaline à l'éther après en avoir chassé l'alcool par distillation. On refroidit la solution alcaline étendue, puis on acidifie à l'acide sulfurique dilué, avec précaution, et l'on épuise à l'éther. L'éther est lavé à l'eau, on le sèche au sulfate de soude et on le distille. L'acide résiduaire est distillé dans le vide. P. $E^{24}$ = 185°. Cet acide est sublimable et très facilement cristallisable. On peut le cristalliser dans l'éther et dans l'alcool. Il est très peu soluble dans l'éther (P. F. = 100°) qui est le solvant de choix :

$$[\alpha]_D = +41°,16.$$

*Neutralisation et combustion.*

(P. M. calculé pour $C^{10}H^{15}-CH^2-COOH$ = 194; $\frac{SO^4H^2}{2}$ = 49.)

*Neutralisation.* — Première analyse : matière, $0^g,4200$; $\frac{N}{2}$ potasse, $4^{cm^3}$, soit, en acide sulfurique,

$$0,0245 \times 4,3 = 0,10535$$

ou, pour la molécule (194)

$$\frac{0,1053 \times 194}{0,42} = 48,63.$$

Deuxième analyse (avec liqueur de potasse plus étendue) : matière, $0^g,4954$; potasse $\frac{N}{100}$, $51^{cm^3}$, soit, en acide sulfurique, 0,12495 pour la molécule

$$\frac{0,12495 \times 194}{0,4954} = 48,930.$$

*Combustion.* — Matière, $0^g,1410$; $CO^2$, $0^g,3844$; $H^2O$, $0^g,1215$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{15}-CH^2-COOH$. (P. M. 194). |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 74,35 | 74,23 |
| H » ..... | 9,46 | 9,28 |

CONSTITUTION DE L'ACIDE EN $C^{12}$.

Cet acide issu d'un nitrile dont la constitution est parfaitement définie, expérimentalement, ne nous a pas donné à l'oxydation permanganatique de la camphénylone pure.

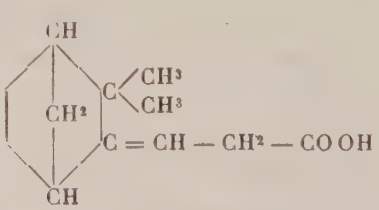
La semi-carbazone obtenue fondait, en effet trop bas, vers 205° après deux cristallisations. La masse de la camphénylone était très faible par rapport à l'acide mis en œuvre. Il y avait plutôt formation d'acides hydroxylés huileux contrairement à ce que nous avons observé pour l'acide homologue inférieur, en $C^{11}$. Nous pensons qu'il y a dans ces différences de réactions des indices d'une structure différente, pour une grande partie au moins de l'acide en $C^{12}$ étudié. Ce doit être un mélange riche en acide isomérisé, dérivé de l'isocamphane. Nous savons en effet que les acides de la forme

$$= CH - CH^2 - COOH$$

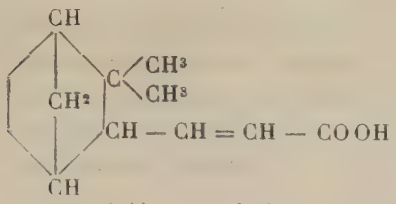
tendent vers la forme

$$- CH = CH - COOH$$

sous l'action de la potasse. Le mélange est constitué probablement des deux acides que nous schématisons ci-dessous :




Acide normal (α).

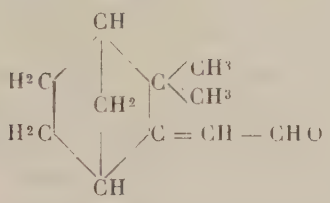


Acide anormal (β).

L'acide β donnerait à l'oxydation de l'aldéhyde camphénylanique dont la présence abaisserait le point de fusion de la semicarbazone de la camphénylone.

## CHAPITRE IV.

**Camphénylidène-6-éthanal** $C^{10}H^{15} - CHO = C^{11}H^{16}O$



On obtient cette aldéhyde par oxydation au mélange de Beckmann de l'alcool en $C^{11}$ dans les conditions suivantes :

100$^{g}$ d'alcool $C^{11}$ sont dissous dans une égale quantité de benzine et ajoutés peu à peu à une solution refroidie vers 0° de 120$^{g}$ de bichromate et 320$^{g}$ d'acide sulfurique étendus à 1500$^{cm^3}$ de liquide par addition d'eau distillée. L'oxydation marche bien, si elle est conduits avec soin. Il se fait peu de résines, mais l'aldéhyde est toujours accompagnée d'un acide cristallisable qui est son produit normal d'oxydation. L'oxydation se poursuit d'abord à froid, puis on enlève la glace pour qu'elle se termine à tempé ature un peu plus élevée. Après une dizaine d'heures, on épuise à la benzine, on lave les benzines à

l'eau, puis à la soude diluée, puis à l'eau. La benzine séchée laisse un résidu huileux qu'on rectifie. Rendement 50 pour 100 d'aldéhyde du poids d'alcool chargé et 20 pour 100 d'acide qu'on sépare en acidifiant les eaux de soude du lavage de la solution benzénique.

*Propriétés physiques :*

$$P.E^{12} = 130^{\circ},$$
$$P.E^{8} = 124^{\circ},$$
$$D^{15} = 1,002,$$
$$[\alpha]_D = +72^{\circ},58.$$

Soluble dans la plupart des solvants organiques : alcool, éther, benzine, ligroïne $CS^2$, $CCl^4$, $CH\,Cl^3$.

*Propriétés chimiques.* — C'est une aldéhyde : se combine au bisulfite de soude pour donner une combinaison cristallisée, mais très instable. Cette combinaison est normale $C^{10}\,H^{15} - CH\,OH - SO^3\,Na$, mais elle est hydrolysable par l'eau à la température ordinaire. Aussi n'avons-nous pu la préparer qu'en présence d'un grand excès de $SO^3\,HNa$. Si l'on dissout sans chauffer de la combinaison dans l'eau distillée et qu'on place dans un exciccateur desséché par de l'acide sulfurique, on voit la solution se troubler et de l'huile à odeur d'aldéhyde apparaître. Nous disons que la combinaison est normale parce qu'elle se régénère totalement, ce qui exclut la présence d'un sulfonate anormal.

On agite 200$^g$ d'aldéhyde à purifier avec 600$^g$ de bisulfite de soude et on laisse reposer une nuit. La combinaison se prend en une masse cristalline qu'on essore soigneusement et qu'on lave à la benzine 3 ou 4 fois. Pour l'avoir tout à fait pure, il est indiqué de la presser et de l'esorer sur pierre poreuse, puis de l'extraire à l'éther au soxhlet. On régénère l'aldéhyde en mettant en contact avec de l'eau et ajoutant de la soude diluée et froide en présence

de phtaléine du phénol comme indicateur. Les constantes de l'aldéhyde que nous avons données sont celles de l'aldéhyde purifiée au bisulfite.

*Combustion.* — Matière, $0^g,1873$; $CO^2$, $0^g,5313$; $H^2O$, $0^g,1640$.
Pour $C^{10}H^{15}-CHO$ ou $C^{11}H^{16}O$ (P. M. 164) :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 80,27 | 80,4. |
| H » ..... | 9,7 | 9,7 |

Cette combustion doit être faite avec l'aldéhyde provenant d'une distillation récente, en cœur de distillation. On met dans une ampoule tarée, immédiatement, et l'on ferme à la lampe à cause de l'autoxydation de l'aldéhyde à l'état d'acide.

Le camphénylidène éthanal recolore la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux (Schiff). Il ne subit pas la réaction de Cannizzaro (1).

On agite $20^g$ d'aldéhyde avec $18^g$ de potasse dissous dans $12^g$ d'eau.

On n'obtient pas d'émulsion et si l'on sépare l'huile qui surnage, on constate que c'est de l'aldéhyde inaltérée.

*Semi-carbazone.* — On agite $3^g$ d'aldéhyde avec un mélange dissous de $3^g$ de chlorhydrate de semi-carbazide et de $4^g$ d'acétate de soude.

On ajoute un peu d'alcool. Il y a prise en masse cristalline, la semi-carbazone brute est filtrée, lavée à l'eau et cristallisée dans l'alcool bouillant. Elle est très peu soluble même à chaud. P. F. = 233°.

*Combustion.* — Matière, $0^g,1227$; $CO^2$, $0^g,2936$; $H^2O$, $0^g,1012$.
Pour $CO\begin{cases} Az = C^{11}H^{16} \\ AzH - AzH^2 \end{cases}$ ou $C^{12}Az^3H^{19}O$ (P. M. 221) :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 65,2 | 65,1 |
| H » ..... | 9,1 | 8,5 |

(1) CANNIZZARO, *Liebig's Annalen*, t. 88, 1853, p. 129.

*Dosage d'azote.* — Matière, $0^g,1000$; volume, $16^{cm^3}$ à $22^o,5$ sous $763^{mm}$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Az pour 100..... | 18,56 | 19 |

OXIME $C^{10}H^{15} - CH = AzOH$.

*Camphénylidène-éthanal oxime.* — On dissout dans une fiole à fond plat : $38^g$ de chlorhydrate d'hydroxylamine dans $50^{cm^3}$ d'eau.

On ajoute une solution de $38^g$ de carbonate de potasse dans $50^g$ d'eau. On fait couler dans cette solution mixte, peu à peu, et en refroidissant à l'eau une solution de $72^g$ d'aldéhyde $C^{11}$ dans $200^{cm^3}$ d'alcool. On laisse en contact pendant 24 heures, puis on précipite par l'eau et l'on épuise à l'éther. On lave l'éther à l'eau, on le distille. On fait une légère tête de distillation et l'on obtient l'oxime pure, sous forme d'un liquide très visqueux, à odeur vireuse spéciale de $P.E^{15} = 160^o$.

*Dosage d'azote.* — Volume, $15^{cm^3},8$ à $23^o,5$ sous $769^{mm}$.
Pour $C^{10}H^{15} - CH = AzOH = C^{11}H^{17}AzO$ :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Az pour 100..... | 7,43 | 7,82 |

*Chlorhydratation.* — L'oxime donne un chlorhydrate solide, insoluble dans l'éther anhydre, que nous avons préparé par saturation d'une solution éthérée par HCl sec. Le chlorhydrate se précipite sous forme d'un corps blanc, cristallin.

$20^g$ d'oxime huileuse sont dissous dans $20^g$ d'éther anhydre.

On fait passer un courant de HCl sec par un tube très large, sans refroidir. Tout se prend en masse cristalline. On régénère l'oxime par action d'une solution diluée de soude. On neutralise par de l'acide sulfurique dilué, épuise à l'éther, lave l'éther à l'eau, distille l'éther. L'oxime régénérée brute est épaisse comme le produit

initial et bout au même point. Nous n'avons pu l'obtenir cristallisée.

*Déshydratation de l'oxime.* — On ajoute à 40$^{g}$ d'oxime, 60$^{g}$ d'anhydride acétique. Il y a un notable dégagement de chaleur. On chauffe par surcroît à reflux pendant 1 heure pour que la réaction soit totale; elle s'exprime par l'équation

$$C^{10}H^{15} - CH : AzOH + (CH^3 - CO)^2O = 2\,CH^3.COOH + C^{10}H^{15}CAz.$$

On distille dans le vide après avoir précipité par l'eau, épuisé à l'éther, lavé les éthers à l'eau et distillé le solvant.

$$P.E^6 = 132°,$$
$$P.E^{10} = 140°.$$

*Propriétés physiques du nitrile* $C^{11}$ :

$$D^{15} = 0,987,$$
$$D^{20} = 0,983,$$
$$[\alpha]_D = +110°.$$

*Dosage d'azote.* — Volume, 12$^{cm^3}$,6 à 27° sous 772$^{mm}$.
Pour $C^{10}H^{15} - CAz = C^{11}H^{15}Az$ :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Az pour 100..... | 8,44 | 8,69 |

*Combustion.* — Matière, 0$^{g}$,2435; $CO^2$, 0$^{g}$,7324; $H^2O$, 0$^{g}$,1979.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{11}H^{15}Az$ (P. M. 161). |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 82,02 | 81,98 |
| H » ..... | 9,02 | 9,30 |

*Saponification du nitrile.* — On chauffe pendant 36 heures 6$^{g}$ de nitrile avec 6$^{g}$ de potasse dissous dans 30$^{g}$ d'alcool.

Il n'y a aucun dégagement d'ammoniaque et, dans les

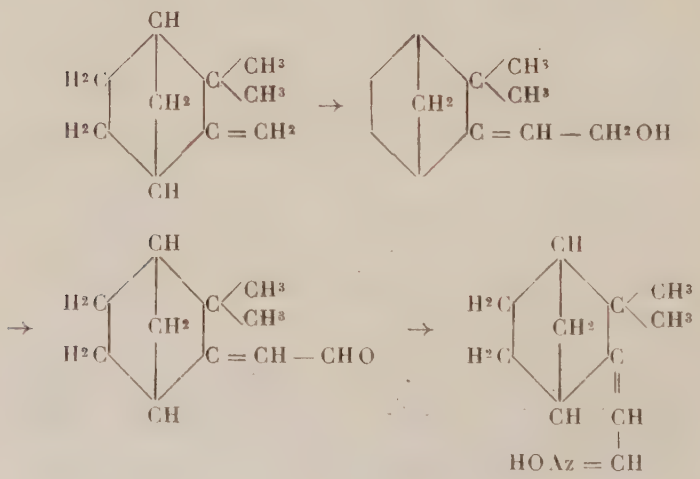
eaux de potasse, on ne trouve rien par acidification. Le produit neutre cristallise en masse. On le sépare du nitrile non hydraté par entraînement à la vapeur d'eau, puis on filtre, sèche à l'étuve et cristallise dans l'éther. On l'obtient pur par recristallisation dans l'éther, solvant dans lequel il est peu soluble. P. F. = 192°. On fait l'analyse de ce produit, c'est l'amide en $C^{11}$. Le nitrile de l'acide en $C^{11}$ n'est donc pas hydratable complètement. La réaction s'arrête au premier stade de l'hydratation :

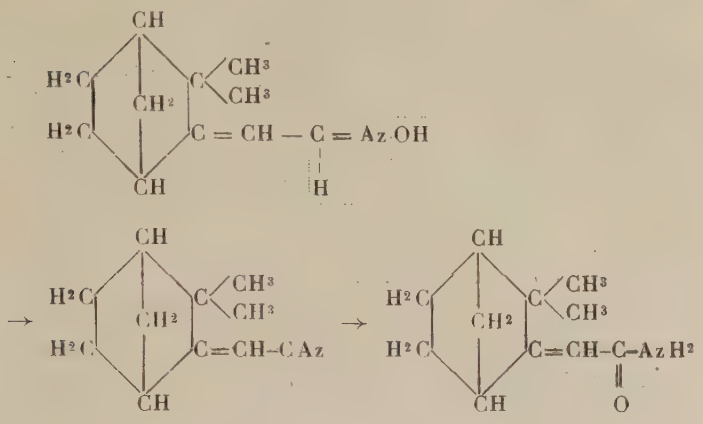
$$C^{10}H^{15}-CAz + H^2O = C^{10}H^{15}-CO-AzH^2 \text{ (simple addition)}.$$

*Analyse.* — Matière, $0^g,1531$ ; azote, $10^{cm^3},8$ à $22°,5$ sous $763^{mm}$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Az pour 100..... | 8,18 | 7,82 |

Ce nitrile est parfaitement stable. Nous n'avons pu l'hydrater par chauffe avec l'acide sulfurique, ni par diazotation dans l'acide sulfurique. Arrêtons-nous un instant pour établir les rapports schématiques de tous ces corps entre eux.





Remarquons que dans l'oxydation de l'alcool en $C^{11}$ au mélange chromique, il n'y a aucune transposition à l'état de dérivé camphanique.

La chaîne latérale se trouve exclusivement touchée par l'oxydation. C'est un premier exemple de stabilisation du noyau du camphénylane par la substitution d'un groupe $CH^2.OH$.

### ESSAI D'ÉNOLISATION DE L'ALDÉHYDE EN $C^{11}$.

On chauffe à reflux $75^g$ d'aldéhyde en $C^{11}$, $125^g$ d'anhydride acétique, $5^g$ d'acétate de soude fondu et sec poudre (impalpable) pendant 3 heures. On précipite par beaucoup d'eau pour détruire l'excès d'anhydride. La destruction dégage beaucoup de chaleur. On lave avec une solution de carbonate de soude, puis à l'eau. On sèche la solution éthérée au sulfate de soude, puis on distille. Il y a de la résinification et le produit régénéré bout à $126^o$-$130^o$ sous $10^{mm}$. La densité à $15^o$ est de 1002. C'est de l'aldéhyde inaltérée, Il n'y a donc pas eu d'énolisation, bien que notre aldéhyde possède au voisinage du groupe CH O un carbone portant un atome d'hydrogène.

Par contre, nous avons pu préparer avec d'excellents rendements le diacétate d'aldéhyde correspondant à l'hydrate d'aldéhyde. Nous nous sommes placé dans les conditions décrites par Knœvenagel dans un travail détaillé sur l'acétylation des aldéhydes (1). Nous avons choisi comme catalyseur des traces d'acide sulfurique.

On prépare de l'anhydride acétique à 1 pour 100 d'acide sulfurique à 66° B. On prend 25$^{g}$ d'anhydride ainsi préparé et l'on y ajoute en refroidissant à l'eau peu à peu 30$^{g}$ de camphénylidène éthanal. La réaction tend à dégager beaucoup de chaleur. On la modère et l'on ne dépasse pas 45° par affusions d'eau froide ou même glacée. Quand la température est redevenue normale, on ajoute 3$^{g}$ d'acétate de soude anhydre pulvérisé pour détruire l'acide sulfurique :

$$2\,CH^3.CO\,O\,Na + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2CH^3CO\,OH.$$

On peut ainsi distiller sans laver à l'eau. On filtre pour séparer le sulfate de soude, puis on ajoute un peu d'éther pour laver et l'on distille dans le vide.

*Première fraction* avant 160° sous 25$^{mm}$.

*Deuxième fraction*, diacétate 165° sous 25$^{mm}$.

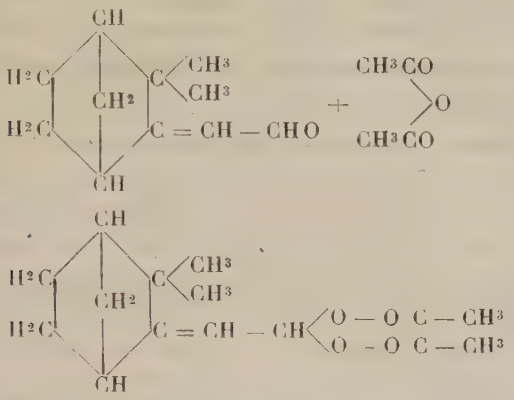
Ce corps cristallise spontanément à la deuxième rectification. Les rendements sont à peu près quantitatifs, pas de résines.

Point de fusion du diacétate essoré sur plaque de porcelaine et broyé avec de l'alcool deux fois : 54°-55°. Il se dissocie un peu dans ce solvant. On l'a tout à fait pur par cristallisation dans l'éther anhydre. P.F. = 54°-55°.

Ce corps ne se conserve pas bien. Au bout de quelque temps, il exhale une forte odeur d'anhydride acétique. Voici les formules qui expriment la formation et la struc-

(1) KNŒVENAGEL, *Liebig's Ann.*, t. 408, 1914, p. 111.

ture du diacétate d'aldéhyde :



*Indice de saponification.* — Matière, $0^{g},855$; potasse alcoolique employée à la saponification $12^{cm^3},8$; en potasse

$$0,028 \times 12,8 = 0,3584,$$

soit pour la molécule

$$\frac{0,3584 \times 266}{0,855} = 111,502.$$

Théorie :

$$266 = 2KOH = 112\,KOH.$$

Indice pour 100 :

$$\frac{111,502 \times 100}{112} = 99,55.$$

Il s'agit bien d'un éther diacétique.

## CHAPITRE V.

### Acide $C^{11}$. Camphénylidène-6-éthanoïque.

Nous avons trouvé ce produit comme deuxième stade de l'oxydation de l'alcool en $C^{11}$ au mélange chromique. On le purifie par une première salification (transformation en sel de soude, lavage de la solution de sel de soude par un solvant, puis précipitation de l'acide par acidification à l'acide sulfurique dilué). Puis on le distille dans le vide. P. $E^{19} = 181^{0}$.

On le cristallise dans l'alcool ou dans la benzine et on l'obtient très blanc de ces solvants, en cristaux brillants de P. F. = 124°-125°. On le confronte avec l'acide de la carbonatation du magnésien de l'Ω-bromocamphène. Ils sont identiques.

*Analyses.* — Première analyse : matière, $0^g,2300$; $CO^2$, $0^g,6156$; $H^2O$, $0^g,1742$.

| | Trouvé. | Calculé (a). |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 72,98 | 73,33 |
| H » ..... | 8,42 | 8,88 |

Deuxième analyse : matière, $0^g,2724$; $CO^2$, $0^g,7303$; $H^2O$, $0^g,2134$.

| | Trouvé. | Calculé (a). |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 73,09 | 73,33 |
| H » ..... | 8,70 | 8,88 |

(a) Pour $C^{10}H^{15}.CO\,OH$ (acide camphène-carbonique). P.M. 180.

RETOUR AU CARBURE GÉNÉRATEUR.

L'acide camphénylidène éthanoïque, chauffé au bain d'huile à reflux pendant quelques heures, perd les éléments de l'acide carbonique en se transformant en camphène selon la réaction

$$C^{10}H^{15}.CO\,OH = CO^2 + C^{10}H^{16}.$$

*Nous tenons ce camphène pour du camphène semi-cyclique chimiquement pur.* Nous l'avons identifié par sa combustion, son point de solidification, son point d'ébullition, sa transformation en camphre et camphroxime.

Pendant la pyrogénation, il y a racémisation et le camphène de dégradation est inactif sur la lumière polarisée.

*Propriétés physiques du camphène régénéré de l'acide :*

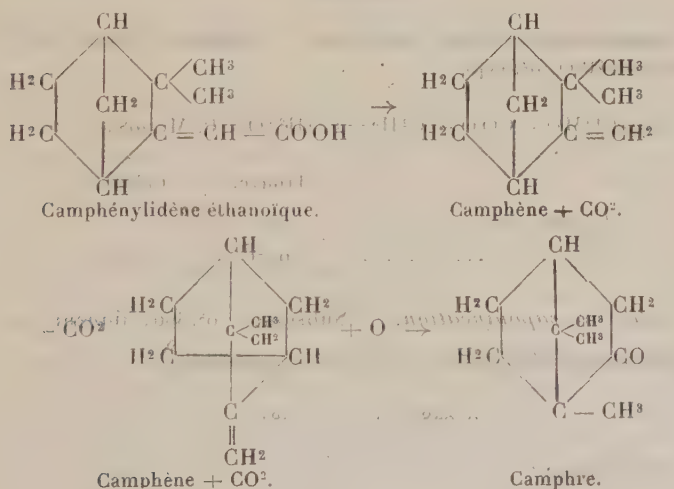
$$P.E_n = 158°\text{-}160°,$$
$$P.S. = 45°\text{-}46°,$$
$$[\alpha]_D = \pm 0.$$

*Combustion.* — Matière, 0ᵍ,2671 ; $CO^2$, 0ᵍ,8624 ; $H^2O$, 0ᵍ,2678.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{16}=136$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 88,01 | 88,2 |
| H | 11,14 | 11,7 |

*Oxydation de ce camphène par le mélange de Beckmann.* — On chauffe au bain-marie, en agitant, 20ᵍ de camphène de dégradation avec 30ᵍ de bichromate de soude et 120ᵍ d'acide sulfurique à 53° B. On étend à 500ᶜᵐ³. Au bout de 10 heures, le camphène s'est transformé en un produit à odeur camphrée intense, fondant beaucoup plus haut. On le cristallise dans l'alcool plusieurs fois et l'on atteint le point de fusion du camphre racémique : 176°-177°.

*Caractérisation par oximation.* — On transforme ce camphre en oxime par le procédé de Béhal (1) : on chauffe pendant quelques heures 10ᵍ de camphre dans 20ᵍ d'alcool à 95° avec 5ᵍ de chlorhydrate d'hydroxylamine et 5ᵍ de Zn O. On filtre bouillant. P. F. = 120°. Nous avons le nouvel enchaînement :




(1) Béhal, *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XIII, p. 835.

ÉTHÉRIFICATION.

On chauffe à reflux pendant 3 heures au bain d'huile (température 125°) : 50g d'acide camphénylidène éthanoïque, 25g d'alcool éthylique à 95°, 12g d'acide sulfurique concentré.

On fait d'abord le mélange d'alcool et d'acide sulfurique, puis on y introduit l'acide organique. Après chauffage, il y a décantation de l'acide sulfurique dilué. On sépare cet acide, on lave à l'eau, on prend par un solvant (benzine), on lave cette dissolution avec du $Co^3 H Na$. On décante, on sèche au sulfate de soude. On distille le solvant, puis l'éther formé. P. $E^{22} = 150°$. Le rendement est de 80 pour 100 de l'acide employé. $D^{20} = 1008$.

$$C^{10}H^{15}.COOH + C^2H^5.OH = C^{10}H^{15}.CO.O.C^2H^5 + H^2O.$$

*Analyses.*

***Combustion de l'éther éthylique.*** — Matière, 0g,2662; $CO^2$, 0g,7302; $H^2O$, 0g,2340.

Pour $C^{10}H^{15} — COO — C^2H^5 = C^{13}H^{20}O^2$ (P. M. 208) :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 74,8 | 75 |
| H » ..... | 9,76 | 9,66 |

*Indice de saponification.* — Substance, 0g,300; liqueur de potasse employée (14,8 — 11,9), 2cm3,9; en $KOH \frac{N}{2}$ :

$$0,028 \times 2,9 = 0,0812.$$

Pourcentage :

$$\frac{0,0812 \times 208}{0,3 \times 56} = 100,5 \text{ en éther de P. M. 208.}$$

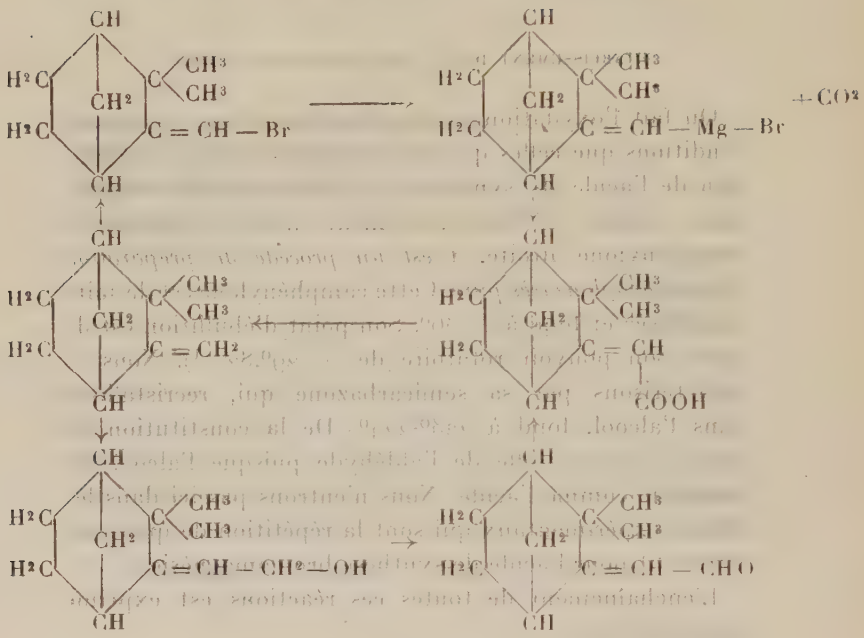
ÉTABLISSEMENT DE LA CONSTITUTION DE L'ACIDE.

On fait l'oxydation permanganatique dans les mêmes conditions que celles qui ont été indiquées dans l'oxydation de l'acide de synthèse du bromocamphène-magnésium. L'acide se scinde nettement en acide oxalique et camphénylone droite. *C'est un procédé de préparation de camphénylone très pure.* Cette camphénylone est de suite cristallisée et fond à + 36°. Son point d'ébullition est de 190°. Son pouvoir rotatoire de + 29°,82 (1). Nous la caractérisons par sa semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 223°-224°. De la constitution de l'acide, on tire celle de l'aldéhyde puisque l'alcool est constitué comme l'acide. Nous n'entrons pas ici dans les détails expérimentaux qui sont la répétition de que nous avons dit pour l'acide de synthèse bromomagnésien.

L'enchaînement de toutes ces réactions est exprimé ainsi qu'il suit :

---

(1) Nous avons essayé de faire la combustion de camphénylones de diverses origines, obtenues du camphène par oxydation aux vapeurs nitreuses, du camphène par oxydation au permanganate de potasse, de l'acide en $C^{11}$ par oxydation au permanganate, de l'alcool en $C^{11}$ par oxydation au permanganate. Nous avons fait plus de vingt combustions et jamais nous n'avons trouvé de résultat exact Nous avons fait faire des combustions par M. le Dr Erculisse, directeur du laboratoire de campagne de l'Armée belge. Les mêmes résultats défectueux ont été obtenus. Il y avait toujours un déficit en carbone de 2 à 8 pour 100. Des analyses succédant à d'autres analyses défectueuses ne donnaient pas de meilleurs résultats. Il n'y avait pas de formation de graphite incombustible dans les conditions de l'expérience. La camphénylone brûle très difficilement et une partie traversait le champ de la combustion sans être atteinte, d'où l'erreur. Nous signalons le fait aux chimistes qui pourront se heurter aux mêmes difficultés. Par contre, la semi-carbazone donne à la combustion, des résultats très exacts.



L'aldéhyde elle-même s'autoxyde si on la conserve dans un flacon mal bouché, on ne tarde pas à voir la paroi du flacon se couvrir de cristaux. On peut intensifier cette autoxydation par barbotage d'air ou d'oxygène, surtout en présence d'un sel d'argent qui joue le rôle de catalyseur :

$$C^{10}H^{15} - CHO + O = C^{10}H^{15} - COOH.$$

### PRÉPARATION DU CHLORURE D'ACIDE
### (chlorure de camphénylidène-6-éthanoyle).

On met dans un petit ballon 41$^g$ de perchlorure de phosphore. On refroidit à la glace et l'on fait peu à peu tomber sur le chlorure de phosphore 55$^g$ d'acide camphénylidène éthanoïque. Il y a liquéfaction complète et grand dégagement de chaleur. La réaction a lieu suivant

$$PCl^5 + C^{10}H^{15} - COOH = POCl^3 + HCl + C^{10}H^{15} - COCl$$

On distille une première fois dans le vide :

1° $PO Cl^3$ avant 130° sous 15$^{mm}$;
2° $C^{10} H^{15} CO.Cl$, 140°-145° sous 15$^{mm}$.

On rectifie cette fraction une deuxième fois. P.F$^{15}$ = 145°.

*Analyses.*

*Indice de saponification.* — Pour $C^{11} H^{15} O Cl$ (P. M. = 198,5) :
Calculé

$$2 KOH = 56 \times 2 = 112.$$

Matière, 0$^g$,3060; potasse employée $\frac{N}{20}$, 6$^{cm^3}$,2,

$$0,028 \times 6,2 = 0,1736,$$

soit pour la molécule

$$\frac{0,1736 \times 198,5}{0,306} = 112,61.$$

Indice :

$$\frac{112,61}{112} = 100,54.$$

On pèse rapidement le chlorure et l'on y ajoute immédiatement 10$^{cm^3}$ de potasse alcoolique titrée qu'on laisse en contact, à froid, puis on chauffe pendant 2 heures pour déterminer la réaction totale :

$$C^{10} H^{15} CO Cl + 2 KOH = C^{10} H^{15}.COOK + KCl + H^2O.$$

*Dosage du chlore par la liqueur de sulfocyanure dans le chlorure d'acide.*

*Première analyse.* — Pour $C^{11} H^{15} O Cl$ :

| | Calculé. |
|---|---|
| Chlore pour 100..... | 17,8 |

Matière, 0$^g$,2240; 20$^{cm^3}$ liqueur d'argent, 19$^{cm^3}$,6 liqueur de sulfocyanure. Après titrage, la liqueur ne correspond plus qu'à 8$^{cm^3}$,2 de sulfocyanure, soit (19°,6 — 8°,2) = 11°,4 correspondant à

$$\frac{0,071 \times 11,4}{19,6} = 0,04129 Cl,$$

ou pour 100 :

$$\frac{0,04129 \times 100}{0,224} = 18,43.$$

*Deuxième analyse.* — Matière, 0g,2877; 14cm3,4 de liqueur sulfocyanure pris par Cl, soit en Cl :

$$\frac{0,071 \times 14,4}{19,6} = 0,05216,$$

ou pour 100 :

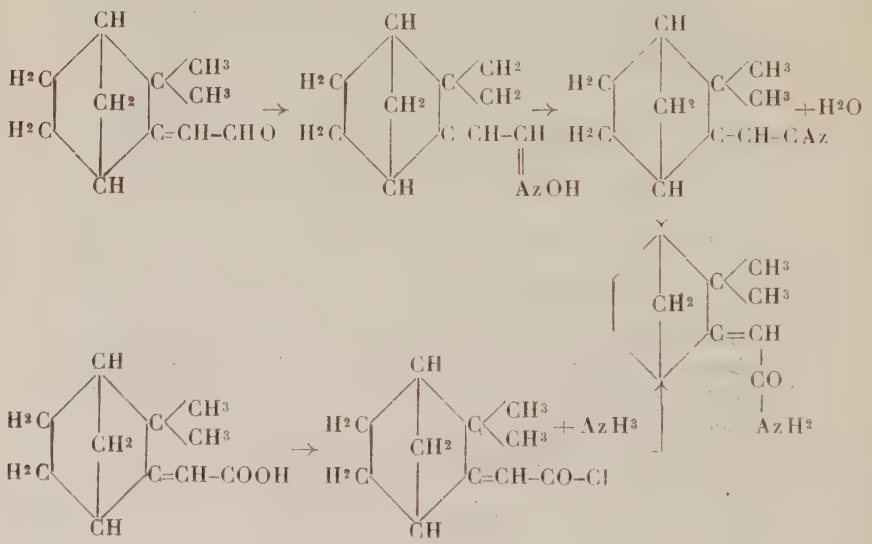
$$\frac{0,05216 \times 100}{0,2877} = 18,129.$$

TRANSFORMATION DU CHLORURE D'ACIDE EN AMIDE

$C^{10}H^{15} - CO - AzH^2$.

On verse goutte à goutte du chlorure d'acide dans un grand excès d'ammoniaque aqueuse, refroidie. L'amide se précipite cristallisée. On laisse en contact pendant quelques heures, puis on essore, on lave copieusement à l'eau. On sèche à l'étuve et l'on cristallise dans l'alcool. P. F. (après cristallisation) = 192°. On confronte ce produit avec de l'amide obtenu par hydratation du nitrile et l'on constate ce qu'on prévoyait : les deux corps sont identiques.

Exprimons ce résultat par quelques schémas de relation :



*Dosage d'azote de l'amide (du chlorure d'acide).* — Matière, $0^g,2010$; $13^{cm^3},4$ à 22° sous $762^{mm}$.

Pour $C^{10}H^{15}—CO—AzH^2 = C^{11}H^{17}AzO$ :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Az pour 100..... | 7,73 | 7,82 |

L'amide cristallise en cristaux brillants, inodores, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool à 95°, d'où l'on peut le précipiter par addition d'eau.

RÉDUCTION DE L'ACIDE CAMPHÈNECARBONIQUE.

*Préparation de l'acide isocamphane carbonique ou homocamphénylanique.* — $60^g$ d'acide éthylénique en $C^{11}$ sont dissous dans $1000^g$ d'alcool amylique; on fait couler cette solution sur $115^g$ de sodium ($Na^5$, grand excès d'hydrogène). L'opération est terminée par chauffe au bain d'huile. On entraîne à la vapeur d'eau, on acidifie avec précaution à l'acide sulfurique dilué et froid et l'on épuise à la benzine; la solution benzénique est lavée avec un peu plus de la quantité théorique de soude. La solution du sel de soude est soumise à l'oxydation au permanganate de potasse pour le cas d'une réduction incomplète; s'il reste de l'acide camphénylidène acétique, il sera dégradé par oxydation. En fait, le permanganate ne se décolore plus par entraînement à la vapeur d'eau, on ne trouve pas de camphénylone, la réduction est donc totale.

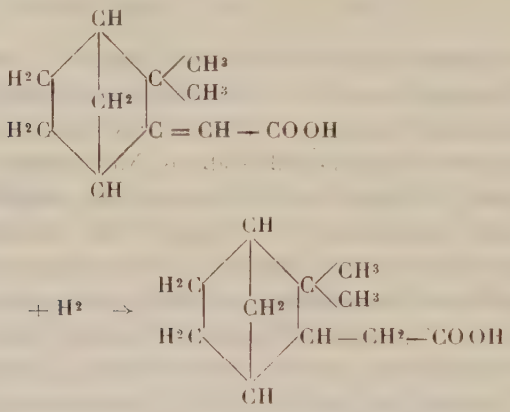
On acidifie, en refroidissant et avec précaution, on épuise à l'éther. L'éther est lavé à l'eau, séché, puis distillé. Le résidu constitue l'acide camphénylène acétique brut. On distille dans le vide et l'on obtient l'acide hydrogéné sous forme d'un liquide épais, incolore qui cristallise lentement. P. $E_{20}$ = 165°-168°.

Inactif sur la lumière polarisée. Par nature, cet acide n'est pas inactif, c'est le racémique.

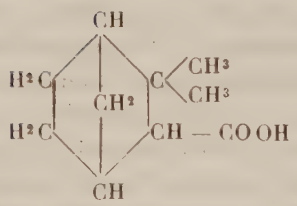
On le cristallise dans l'éther; il cristallise lentement

en houppes. On le triture sur plaque de porcelaine poreuse. On l'obtient à peu près sec. On en cristallise aussi dans l'alcool: Le produit sent un peu l'acide valérianique provenant de l'oxydation de l'alcool amylique. On l'entraîne à la vapeur d'eau. Puis on fait recristalliser le résidu dans l'alcool. On le fait égoutter et l'on essore sur plaque poreuse. P. F. (sans netteté) = 75°-76°.

Cet acide est l'homologue normal de l'acide camphénylanique.




Acide isocamphane carbonique.




Acide camphénylanique.

*Neutralisation.* — Pour $C^{10}H^{17}-COOH$ (P. M. = 182); calculé en $SO^4H^2 = 49$.

Substance, 0ᵍ,4362; potasse $\frac{N}{20}$, 48ᶜᵐ³,

$$0,00245 \times 48 = 0,1176 \text{ en } SO^4H^2.$$

Pourcentage :

$$\frac{0,1176 \times 182}{0,436} = 49,05.$$

*Combustion.* — Matière, $0^g,1100$; $CO^2$, $0^g,3712$; $H^2O$, $0^g,1258$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{10}H^{18}O^2$. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 72,53 | 72,52 |
| H » ..... | 9,93 | 9,88 |

## CHAPITRE VI.

### Réduction par l'hydrogène naissant de l'aldéhyde en $C^{11}$. Préparation de l'Ω-méthylcamphène.

Nous avons soumis l'aldéhyde en $C^{11}$ à la réduction par la méthode nouvellement créée par Clemmenssen (1) et qui consiste en l'hydrogénation, par action du zinc amalgamé sur l'acide chlorhydrique dilué, des corps contenant un groupe carbonyle secondaire ou un groupe CHO aldéhydique.

On met dans un ballon de $8^l$, $260^g$ de zinc qu'on amalgame avec $10^g$ de $HgCl^2$. On laisse en contact quelques heures. On décante, on jette les eaux et l'on coule sur le zinc $1200^g$ d'acide chlorhydrique commercial étendus avec $3800^{cm^3}$ d'eau. On chauffe au bain d'huile et quand il y a un tumultueux dégagement d'hydrogène, on fait couler peu à peu $85^g$ d'aldéhyde. On chauffe à reflux pendant 6 heures. On entraîne à la vapeur d'eau. Les rendements sont assez bons et l'on obtient de $50^g$ à $60^g$ de produit entraîné. C'est du méthylcamphène souillé d'alcool $C^{11}$ qui se produit concurremment au carbure. Pour le purifier, on le distille sur du sodium.

---

(1) CLEMMENSSEN, *loc. cit.*

*Propriétés physiques :*

$$P.E_n = 178^\circ; \qquad D_{15} = 0,884; \qquad [\alpha]_D = +4^\circ.$$

Ce corps est beaucoup moins actif que l'aldéhyde dont il est dérivé. Il doit y avoir racémisation sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

*Combustion.* — Matière, $0^g,1813$; $CO^2$, $0^g,4215$; $H^2O$, $0^g,1432$.
Pour $C^{10}H^{15} - CH^3 = C^{11}H^{18}$ (P. M. = 150) :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 87,5 | 88 |
| H » ..... | 12,2 | 12 |

Le méthylcamphène que nous avons préparé est de constitution camphénique vraie, c'est-à-dire qu'il contient comme base le noyau du camphénylane. Il est tout à fait distinct de l'homocamphène préparé par Wallach à partir du méthylbornéol (1). Ce dernier corps est solide (P.F. = 28°) et son point d'ébullition beaucoup plus bas : 166°-168°. Par oxydation, il donne de l'acide α-bornéol carbonique, puis du camphre.

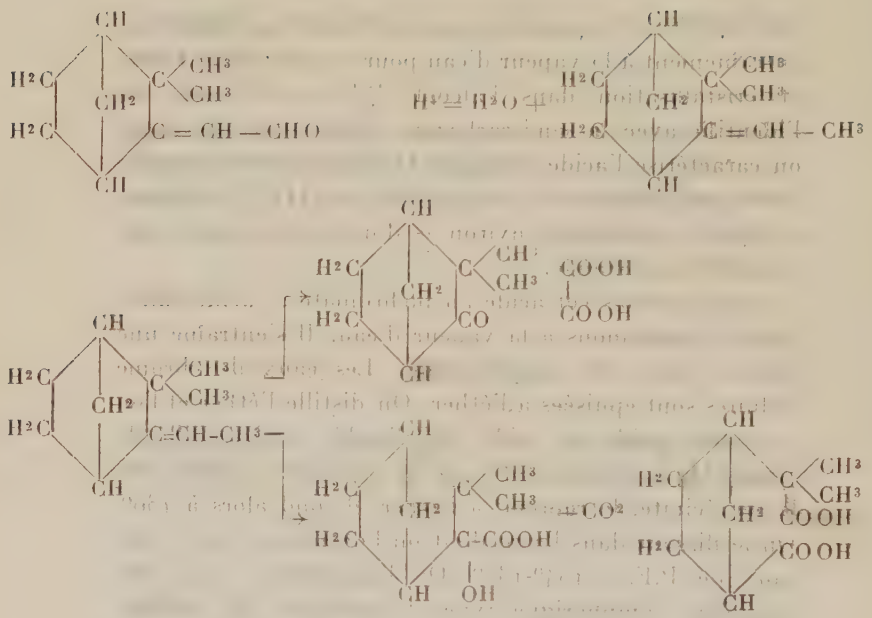
L'Ω-méthylcamphène a été soumis à l'oxydation permanganatique pour établir sa formule de constitution. Dans un appareil à agitation, on dissout $64^g$ de permanganate de potasse, $7^g,5$ de potasse caustique dans $3700^g$ d'eau. On fait couler peu à peu, en agitant $25^g$ de méthylcamphène. Les eaux, au bout de 10 heures, sont décolorées. On entraîne à la vapeur d'eau. On recueille un produit à odeur camphrée qu'on épuise à l'éther après avoir salé les eaux. On distille l'éther et, sur le résidu, on prélève $2^g$ qu'on soumet à l'action de la semi-carbazide (solution mixte de chlorhydrate de semicarbazide et de

(1) Wallach et Wienhaus, *Sur l'homocamphène* (*Centralblatt*, 1907, p. 1748); extrait de *Liebig's Ann.*, t. 353, 1907, p. 209-227.

$CH^3COONa$). On purifie la semi-carbazone par filtration, entraînement à la vapeur d'eau pour en enlever les huiles et cristallisation dans l'alcool. P.F. = 223° 224°. On l'identifie avec la semi-carbazone type. Dans les eaux, on caractérise l'acide oxalique. On les concentre dans le vide après filtration et l'on acidifie par H Cl. On épuise à l'éther : on obtient environ 2g d'un acide sirupeux qui doit être un mélange.

Nous oxydons cet acide au bichromate et acide sulfurique et entraînons à la vapeur d'eau. Il s'entraîne une huile à odeur de camphénylone. Les eaux de chrome réduites sont épuisées à l'éther. On distille l'éther et l'on a comme résidu un acide cristallisable, mais souillé de résine. On le transforme en sel de soude, très soluble. On le reprécipite, le reprend à l'éther, il fond alors à 130°. On le dissout dans l'eau, dont on l'obtient en petit cristaux de P.F. = 134°-135°. On l'identifie à de l'acide camphène camphorique type. L'oxydation du méthylcamphène donne surtout de la camphénylone et de l'acide oxalique et accessoirement de l'acide oxycamphénylanique (qui s'est oxydé au bichromate à l'état de camphénylone) et de l'acide camphène camphorique, ces deux derniers acides en quantité extrêmement faible. Remarquons que l'oxydation permanganatique a été faite dans les conditions d'O. Aschan qui, avec le camphène, donnent l'acide camphénique en quantité prépondérante. La tendance à l'extension de l'un des noyaux est moins grande que dans le cas du camphène et moins grande aussi que dans le cas du camphénylidène-éthanol. La conclusion, c'est que la liaison double se coupe ici plus facilement.

Exprimons ces faits par les formules :



*Oxydation de l'Ω-méthylcamphène par le mélange chromique.* — On chauffe au bain-marie en agitant vivement 50$^{g}$ de méthylcamphène et une solution de 65$^{g}$ bichromate de soude et 250$^{g}$ d'acide sulfurique à 53° B. dans 1000$^{g}$ d'eau. Au bout de 10 heures, le bichromate est à peine altéré. Le produit régénéré de l'oxydation est distillé, il y a un peu de résines, mais la majeure partie bout à 178°; c'est du méthylcamphène inaltéré. S'il y a un produit d'oxydation, il ne se trouve qu'à l'état de traces. Dans les mêmes conditions et pendant le même temps, un essai témoin est fait avec du camphène qui se transforme intégralement en camphre.

C'est un exemple de stabilisation par substitution latérale.

*Chlorhydratation du méthylcamphène.* — On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans du méthyl-

camphène refroidi par un courant d'eau. *Pas d'absorption, pas d'élévation de température.* Le produit de la réaction est distillé : 1° dans le vide P. $E_{17} = 76°$, puis à la pression normale P. $E_n = 178°$. $D_{15} = 0{,}884$. C'est du méthylcamphène inaltéré. *C'est un deuxième exemple de stabilisation.*

*Acétylation du méthylcamphène.* — On chauffe au bain-marie $30^g$ de méthylcamphène, $50^g$ d'acide acétique ; $0^g{,}5$ d'acide sulfurique pendant 5 heures. On lave à l'eau, épuise à l'éther, sèche l'éther, distille le solvant, puis le produit. Il y a très peu d'acétate, $2^g$ ou $3^g$ de P. E. = 120°-130° sous $10^{mm}$. Le reste, méthylcamphène inaltéré.

TRANSPOSITION.

*Action sur le méthylcamphène de l'acide bromhydrique sec.* — On fait passer un courant de H Br sec (engendré par bromuration de $C^6H^6$ en présence de $AlCl^3$ et purifié par passage sur du phosphore). Il y a absorption, avec un grand dégagement de chaleur qu'on modère en refroisant au moyen d'affusions d'eau froide. On distille dans le vide. Après une petite quantité de parties légères, passe le bromhydrate dont le point d'ébullition est de 108°-110° sous $17^{mm}$. Le méthylcamphène stable vis-à-vis de l'oxydation bichromatique et de l'acide chlorhydrique, se laisse donc transposer par HBr. $D_{15} = 1{,}175$.

*Combustion en présence de fil d'argent.* — Matière, $0^g{,}1627$; $CO^2$, $0^g{,}3411$; $H^2O$, $0^g{,}1256$.

Pour $C^{11}H^{18} — HBr$ ou $C^{11}H^{19}Br$ (P. M. = 231) :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 57,1 | 57,1 |
| H » ..... | 8,5 | 8,22 |

*Dosage de brome* (Baubigny). — Matière, $0^g{,}2200$; AgB $0^g{,}1810$ (Br, 0,077; calculé, 0,076).

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{11}H^{19}Br$. |
|---|---|---|
| Br pour 100..... | 35 | 34,63 |

## CHAPITRE VII.

### Synthèses de produits de condensation cétoniques en $C^{14}$ et $C^{15}$.

L'aldéhyde homoterpénique est susceptible de se condenser avec les acétones. Nous avons ainsi réalisé la synthèse de deux cétones diéthyléniques en $C^{14}$ et $C^{15}$. Remarquons que l'édification de cette dernière constitue le passage de la série terpénique à la série sesquiterpénique par des réactions régulières.

#### CÉTONE $C^{14}H^{20}O$.

On dissout $100^g$ d'aldéhyde dans $300^g$ d'acétone et l'on y ajoute $5^g$ d'alcoolate de sodium aussi sec que possible et réduit en poudre impalpable. Il y a échauffement. La température monte jusqu'à 27°. L'alcoolate se dissout en grande partie. Au bout de 2 jours de contact, l'odeur de l'aldéhyde a disparu. On neutralise l'alcali par addition d'un peu d'acide acétique. On distille l'acétone en excès, on lave à l'eau, épuise par de l'éther et distille l'éther après l'avoir séché. Puis on distille dans le vide.

Première distillation : $P.E_{10} = 110°\text{-}162°$.

Deuxième distillation :

1° $P.E_{12} = 130°\text{-}160°$ (mélange aldéhyde et produit de condensation);

2° $P.E_{12} = 160°$ (produit de condensation).

Ce produit est un liquide assez épais, légèrement ambré.

*Combustion.* — Matière, $0^g,2220$; $CO^2$, $0^g,6684$; $H^2O$, $0^g,2010$

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{14}H^{20}O$ (P. M. = 204). |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 82,10 | 82,3 |
| H » ..... | 10,05 | 9,9 |

*Propriétés physiques :*

$$P.E_{12} = 160^{\circ}; \qquad D_{18} = 0,980.$$

Soluble dans les solvants organiques usuels.

*Propriétés chimiques.* — Dans les conditions habituelles, paraît ne pas se combiner au bisulfite de soude.

*Caractérisation de la fonction cétonique : Semi-carbazone.* — On dissout $3^{g}$ de cétone pure dans $6^{g}$ d'alcool. On ajoute une solution aqueuse mixte de $4^{g}$ chlorhydrate de semi-carbazide et $4^{g}$ acétate de soude.

On agite vigoureusement. La semi-carbazone se forme et se précipite cristallisée.

On traite cette semi-carbazone de la façon usuelle et on la cristallise dans l'alcool, mais elle est très altérable à la lumière. Aussi doit-on l'analyser aussitôt après sa préparation. P. F. = 220°-221°.

*Combustion* (cristallisation deux fois dans l'éther acétique). — Pour $CO\begin{cases} Az = C^{14}H^{20} \\ AzH - AzH^{2} \end{cases} = C^{15}Az^{3}H^{23}O$ (P. M. = 261) :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 69,29 | 68,9 |
| H » ..... | 8,8 | 8,8 |

*Dosage d'azote.* — Matière, $0^{g},1200$; vol. $17^{cm^{3}},6$ à 21° sous $760^{mm}$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Az pour 100..... | 17,25 | 16,09 |

Cette cétone paraît très stable malgré les deux liaisons éthyléniques. Elle ne s'oxyde pas au mélange chromique. Bien qu'il y ait dans la molécule le groupe $CO-CH^{3}$, elle ne se dégrade pas par les hypochlorites. La double liaison grasse est renforcée.

Trois liaisons doubles conjuguées (Thiele) :

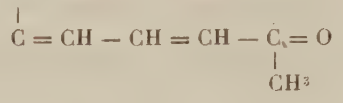
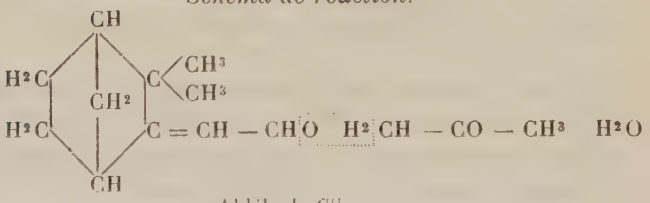
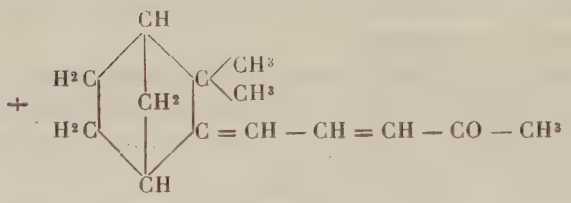


*Schéma de réaction.*



Aldéhyde $C^{11}$.



Cétone $C^{14}H^{20}O$.

CÉTONE SESQUITERPÉNIQUE DE SYNTHÈSE $C^{15}H^{22}O$.

On condense 70$^g$ d'aldéhyde avec 150$^g$ de $CH^3—COC^2H^5$ en présence d'alcoolate de sodium. Mêmes conditions que précédemment. La réaction a lieu aussi avec un grand dégagement de chaleur. On laisse 3 jours en contact. On acidifie avec $CH^3.CO\,OH$, on distille la cétone aliphatique en excès, on précipite par l'eau, on épuise à l'éther, lave l'éther à l'eau, le sèche, le distille.

Le produit de condensation bout à 172°-175° sous 12$^{mm}$.

C'est une huile épaisse, d'aspect ambré comme l'homologue inférieur.

*Propriétés physiques :*

$$P.E_{12} = 173°\text{-}175°; \qquad D_{15} = 0{,}968.$$

Soluble dans les solvants organiques usuels.

*Combustion.* — Matière, $0^g,1621$; $CO^2$, $0^g,4900$; $H^2O$, $0^g,1500$.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{15}H^{22}O$ (P.M. = 218). |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 82,4 | 82,5 |
| H » ..... | 10,3 | 10,09 |

*Propriétés chimiques.* — Ne se combine pas au bisulfite. Nous caractérisons le groupe carbonyle par la transformation en semi-carbazone P.F. = 209°-210°, arpès deux cristallisations dans : 1° alcool; 2° éther acétique. Cette substance est encore plus altérable à la lumière que la semi-carbazone de la cétone en $C^{14}$.

*Combustion.* — Matière, $0^g,1761$; $CO^2$, $0^g,4543$; $H^2O$, $0^g,1502$.

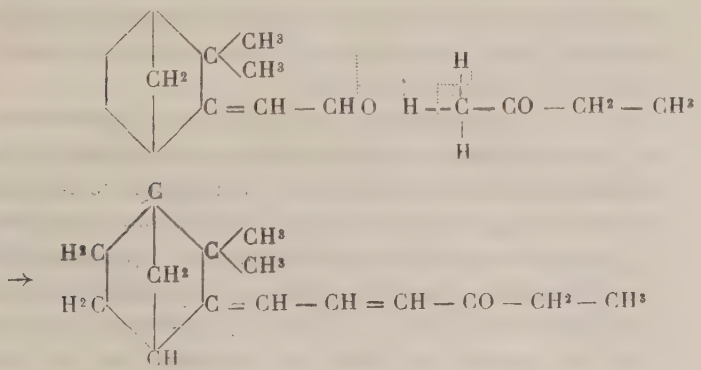
Pour $CO\begin{matrix}Az.C^{15}H^{22}\\ AzH.AzH^2\end{matrix} = C^{16}H^{25}Az^3O$ (P. M. 275 :

| | Trouvé. | Calculé |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 70,35 | 69,8 |
| H » ..... | 9,4 | 9,13 |

*Dosage d'azote.* — Matière, $0^g,1100$; Volume = $15^{cm^3}$ à 23°,5 sous $766^{mm}$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Az pour 100..... | 15,830 | 15,272 |

La cétone sesquiterpénique possède probablement la structure suivante :



## CHAPITRE VIII.

### Synthèse d'une série de carbures diéthyléniques à noyau camphénique en $C^{12}$, $C^{13}$, $C^{14}$ et $C^{15}$.

En opposant à l'aldéhyde éthylénique en $C^{11}$, des dérivés magnésiens à basse teneur en carbone :

| | | | |
|---|---|---|---|
| I | Br | Br | Br |
| \| | \| | \| | \| |
| Mg | Mg | Mg | Mg |
| \| | \| | \| | \| |
| $CH^3$ | $C^2H^5$ | $C^3H^7(n)$ | $C^4H^9(n)$ |

on obtient des alcools instables que la distillation dans le vide suffit à déshydrater. Le résultat final des opérations est, dans tous les cas, le carbure.

#### PRÉPARATION DU CARBURE EN $C^{12}$.

Théoriquement, il faut pour transformer une molécule d'aldéhyde en complexe magnésien une molécule d'organomagnésien, obtenue à partir de 24$^g$ de magnésium. Pour la sûreté de nos essais ultérieurs, il faut qu'il ne reste plus trace d'aldéhyde dans notre produit de réaction, c'est pourquoi nous avons toujours opéré en excès de magnésien par rapport à l'aldéhyde.

Dans un ballon bien sec, on met 24$^g$ de magnésium et de l'éther anhydre. On fait couler peu à peu 135$^g$ d'iodure de méthyle récemment distillé. La réaction se fait bien et tout le magnésium se dissout. Dans la solution éthérée, on fait couler ensuite 100$^g$ d'aldéhyde $C^{11}$ (théorie 166$^g$).

On décompose sur de la glace et de l'acide sulfurique en léger excès. L'éther est lavé à l'eau et avec une solution d'hyposulfite de soude pour détruire l'iode qui tend

à se former. On entraîne à la vapeur d'eau le résidu de la distillation de la solution éthérée sur de l'hyposulfite. On épuise à nouveau à l'éther et l'on distille le résidu dans le vide, puis à la pression normale. Abondante déshydratation. Si l'on redistille à la pression normale du produit déjà bien purifié, on observe de la polymérisation et il se produit un corps ressemblant au métastyrolène. Le produit est finalement distillé dans le vide sur du sodium.

*Constantes physiques :*

$P.E_{10} = 85°\text{-}90°$; $P.E_n = 203°\text{-}205°$; $[\alpha]_D = +76°,39$;
$D_{15} = 0,921$; $D_{20} = 0,917$.

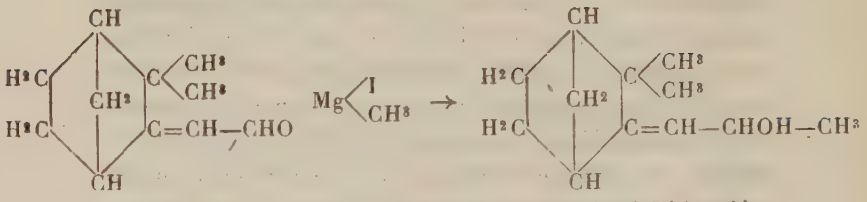
*Combustion.* — Matière, 0ᵍ,1252; $CO^2$,4066; $H^2O$, 0ᵍ,1292.
Pour $C^{10}H^{15}.CH = CH^2 = C^{12}H^{18}$ = (P. M. 162) :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 88,56 | 88,8 |
| H » ..... | 11,47 | 11,1 |

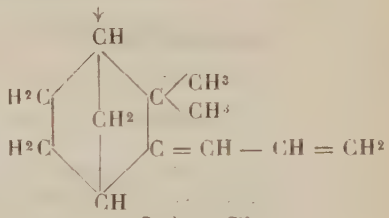
*Propriétés chimiques.* — Nous n'avons étudié que l'oxydation bichromatique dans les conditions suivantes : 15ᵍ de carbure $C^{12}$, 15ᵍ de benzine, 40ᵍ de bichromate de soude; 500ᵍ d'eau et 80ᵍ d'acide sulfurique à 53° B. On ne chauffe pas. La réduction du bichromate a lieu facilement. Au bout de 20 heures, on lave à la benzine pour augmenter le volume du solvant, on lave la solution benzénique à la soude. On précipite les eaux de soude par de l'acide sulfurique dilué. Il y a formation d'un acide cristallisé. On le transforme en sel de soude qu'on relave à la benzine et qu'on régénère une deuxième fois. On cristallise dans l'alcool. C'est de l'acide camphénylidène acétique. P.F. = 124°-125°. Pas d'abaissement du point de fusion par mélange avec l'acide type.

Cette oxydation établit la formule de constitution du carbure en $C^{12}$ et nous pouvons, dès maintenant, écrire

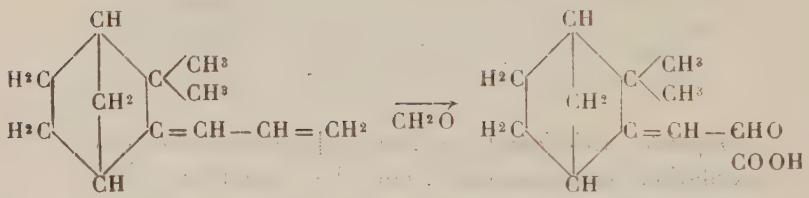
les formules de dérivation :



Alcool $C^{12}$ instable.



Carbure $C^{12}$.



Dans les benzines neutres, nous décelons une aldéhyde : recoloration du réactif de Schiff (fuchsine $SO^2$). C'est l'aldéhyde camphénylidène acétique que nous caractérisons par sa semi-carbazone de P. F. = 233°. Pas d'abaissement du point de fusion à la confrontation avec la semi-carbazone de l'aldéhyde type.

### CARBURE $C^{13}H^{20}$.

On fait, dans les conditions habituelles, du bromure d'éthyle magnésium. Dans un ballon bien sec, on met 24$^g$ de magnésium, 300$^g$ d'éther anhydre et l'on fait couler peu à peu 109$^g$ $C^2H^5Br$. La réaction terminée, on ajoute rapidement 100$^g$ d'aldéhyde $C^{11}$. On fait, cette fois, la

décomposition par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque selon les données de Klages (1). Dans un grand nombre de cas difficiles, on peut ainsi préparer des alcools peu stables. On obtient un mélange de carbure et d'alcool, mais la distillation répétée dans le vide finit par donner exclusivement le carbure :

Réactions :

$$C^{10}H^{15}-CHO + Mg\begin{matrix}Br\\C^2H^5\end{matrix} = C^{10}H^{15}-CHO\begin{matrix}C^2H^5\\Mg-Br\end{matrix}$$

$$C^{10}H^{15}-CHO\begin{matrix}MgBr\\C^2H^5\end{matrix} + AzH^4Cl$$

$$= Mg\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix} + C^{10}H^{15}-CHOH-C^2H^5 + AzH^3$$

$$C^{10}H^{15}-CHOH-CH^2-CH^3$$
$$= C^{10}H^{15}-CH=CH-CH^3 + H^2O$$

La majeure partie du produit passe de 100° à 110° sous 10$^{mm}$.

On le redistille sur du sodium, d'abord dans le vide : on constate la formation d'un peu d'alcoolate. On repasse encore une fois sur du sodium dans le vide. Le point d'ébullition du produit qui n'altère plus le métal est de 95°-97° sous 12$^{mm}$.

$P.E_n = 230°-232°$; $D_{15} = 0,919$; $[\alpha]_D = +70°$.

*Combustion.* — Matière, 0$^g$,1200; $CO^2$, 0$^g$,3891; $H^2O$, 0$^g$,1261.

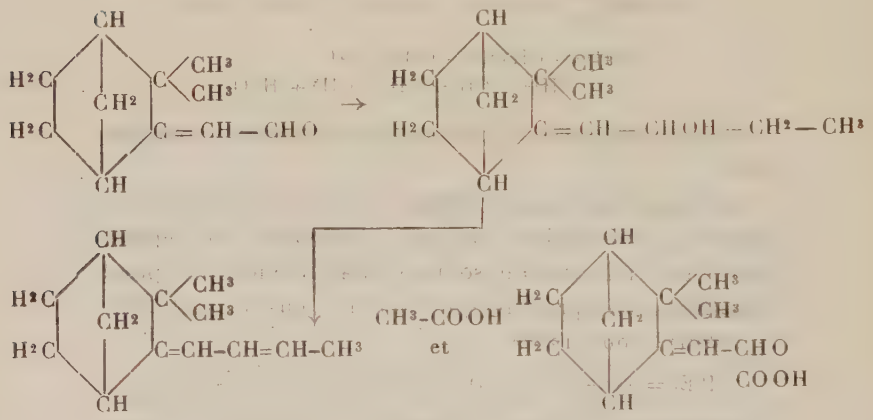
| | Trouvé. | Calculé pour $C^{13}H^{20}$ (P.M. 176). |
|---|---|---|
| C pour 100..... | 88,42 | 88,6 |
| H » ..... | 11,6 | 11,3 |

*Propriétés chimiques.* — Nous avons oxydé ce carbure par le mélange chromique. On dissout dans la même quantité de benzine 27$^g$ de carbure. On fait l'oxydation à la température ordinaire. Nette odeur d'acide acétique.

(1) KLAGES, *Berichte*, t. XXXV, 1902, p. 3506.

On lave les benzines à l'eau, puis à la soude. On filtre la solution alcaline. On acidifie par l'acide sulfurique dilué. Il y a précipitation d'un acide cristallisé. P.F. (après cristallisation dans l'alcool) = 124°-125°. Pas d'abaissement à la confrontation avec l'acide $C^{11}$ type. C'est de l'acide camphénylidène acétique.

Dans les benzines, on décèle l'aldéhyde camphénylidène acétique qu'on caractérise ainsi que l'on sait, par transformation en semicarbazone de P.F. = 233°. Ainsi se trouve établie la formule de constitution du carbure en $C^{13}$.




CARBURE $C^{14}$.

On prépare une molécule de magnésien en $C^3$, 24$^g$ de magnésium, 123$^g$ de bromure de propyle normal, 300$^g$ d'éther anhydre. On ajoute à la solution 100$^g$ d'aldéhyde $C^{11}$. On décompose par de l'acide sulfurique dilué; après distillation de l'éther, on distille dans le vide. $P.E_{15} = 110°\text{-}120°$.

On distille sur Na dans le vide, puis à la pression ordinaire :

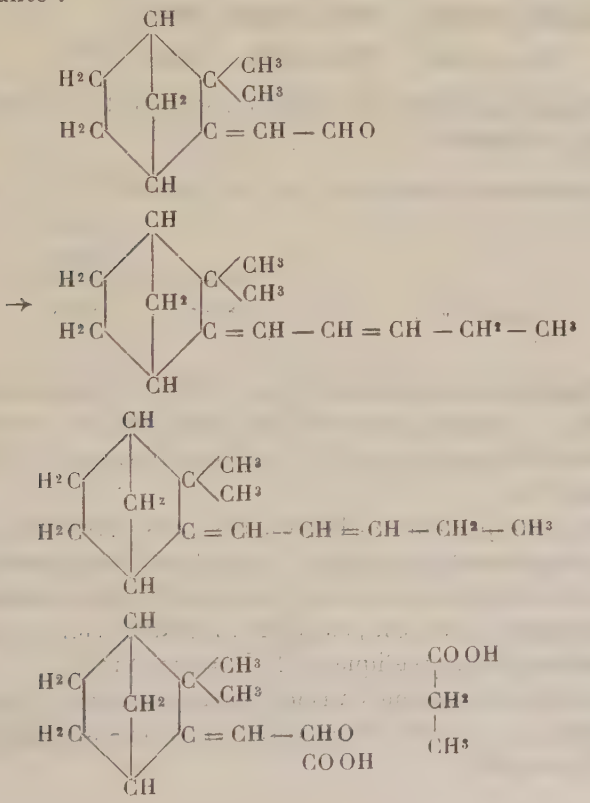
$$P.E_n = 238°\text{-}240°;\ [\alpha]_D = +80°;\ D_{15} = 0{,}905.$$

*Combustion.* — Matière, 0ᵍ,0820; $CO^2$, 0ᵍ,2660; $H^2O$, 0ᵍ,0875.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{14}H^{22}$ (P.M. 190). |
|---|---|---|
| C pour 100..... ..... | 88,46 | 88,42 |
| H » ..... | 11,8 | 11,5 |

*Constitution du carbure en* $C^{14}$. — L'oxydation est faite sur 30ᵍ de carbure dissous dans 30ᵍ de benzine, 80ᵍ de bichromate, 160ᵍ d'acide sulfurique à 53 B. dissous dans 1000ᵍ d'eau. On caractérise l'acide camphénylidène acétique de P.F. = 124°-125° et l'aldéhyde camphénylidène acétique par sa semicarbazone de P.F. = 233°.

La constitution de carbure est donc nécessairement la suivante :



SESQUITERPÈNE SYNTHÉTIQUE (sesquicamphène $C^{15}H^{24}$).

| | |
|---|---|
| Magnésium | $24^g$ |
| Bromure de butyle normal | 137 |
| Éther anhydre | 300 |

On fait réagir sur la solution de ce magnésien $100^g$ d'aldéhyde. On décompose par Az $H^4$ Cl. P.E. brut vers $120^0$-$130^0$ sous $10^{mm}$; il y a très peu d'alcool $C^{15}$. On rectifie la pression normale; la plus grande partie bout de $250^0$ à $255^0$. On redistille une deuxième fois, nouvelle déshydratation, puis une troisième fois sur du sodium. Il se fait encore un peu d'alcoolate.

$P.E_{10}$ (produit sans action sur du sodium) = $140^0$.

Liquide mobile, à odeur presque nulle :

$$D_{15} = 0,900; \quad P.E_n = 255^0; \quad [\alpha]_D = +73^0,5$$

Presque insoluble dans l'alcool, comme les sesquiterpènes en général.

*Combustion.* — Matière, $0^g,1720$; $CO^2$, $0^g,5558$; $H^2O$, $0^g,1885$.

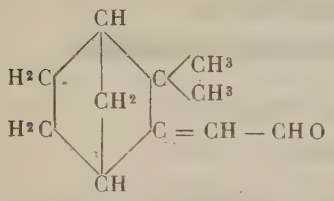
| | Trouvé. | Calculé pour $C^{15}H^{24}$ (P.M. 204). |
|---|---|---|
| C pour 100 | 88,1 | 88,2 |
| H » | 12,1 | 11,7 |

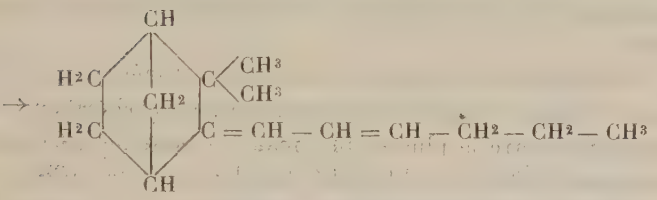
*Oxydation du sesquiterpène par la liqueur bichromatique faible.* — $45^g$ de sesquiterpène dans $50^g$ de benzine; $120^g$ de bichromate et $235^g$ d'acide sulfurique à $53^0$ B.; $1500^g$ d'eau.

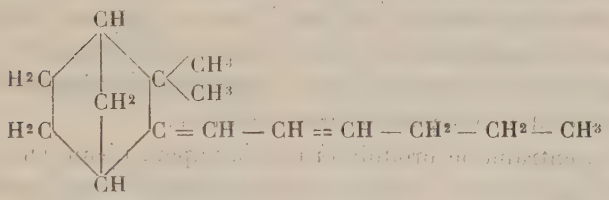
On agite pendant 20 heures. Les eaux verdissent et il y a dégagement de chaleur. L'acide libéré sent fortement l'acide butyrique dont on le débarrasse par entraînement à la vapeur d'eau. On peut alors l'identifier comme acide camphénylidène acétique de P.F. = $124^0$-$125^0$.

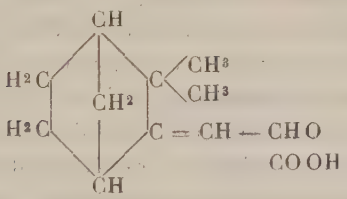
L'aldéhyde obtenue dans les benzines neutres est caractérisée par sa transformation en semi-carbazone de P.F. = $233^0$.

La constitution du sesquiterpène est donc la suivante :









et

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - COOH$$

Finalement, on peut dégrader tous ces carbures jusqu'à la camphénylone en $C^9$ par une oxydation permanganatique de l'acide camphénylidène acétique, qui est le premier stade de leur oxydation.

## CHAPITRE IX.

### Phénomènes d'oxydation spontanée.

Nous avons signalé que l'éthoxy-ol

$$C^{10}H^{15}.CH^2-O-C^2H^5$$

s'autoxydait pour donner l'aldéhyde et l'acide en $C^{11}$, ainsi que de l'acide acétique. Cette autoxydation est assez lente.

Plus rapide est celle des carbures diéthyléniques dont nous venons d'esquisser les propriétés. Le carbure en $C^{12}$ serait peut-être le plus stable, mais au bout de quelques semaines, le flacon mal bouché dans lequel on le conserve, sent fortement et le formol et l'aldéhyde $C^{11}$. Il accuse à ce moment la réaction de Schiff. Pour ne pas nous répéter dans la description de cette recherche des produits de l'oxydation spontanée, nous donnerons seulement la manière d'opérer pour le premier terme.

On entraîne le produit brut à la vapeur d'eau. On distille dans le vide l'huile entraînée après l'avoir épuisée à l'éther. La portion bouillant à 125° sous $15^{mm}$ est traitée pour caractérisation de l'aldéhyde. Il se forme une semicarbazone un peu résineuse qu'il est très difficile de purifier. On y arrive cependant. P. F. = 233°.

Les fonds inentraînables sont dissous dans l'éther et traités par une lessive de soude étendue. On précipite l'acide qui se trouve aussi mélangé de résines acides. On le broie sur plaque de porcelaine. Après cristallisation dans l'alcool, il se montre identique avec l'acide camphénylidène acétique. P. F. = 124°-125°.

Cet exemple choisi est le moins net. L'aldéhyde formique mise en liberté ayant des aptitudes réactionnelles très grandes, se fixe et résinifie une grande partie du produit.

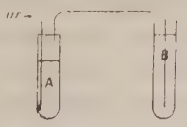
L'oxydation spontanée des carbures $C^{13}$, $C^{14}$ et $C^{15}$ est beaucoup plus nette. Dans tous les cas, il se fait d'abord dans la scission les deux aldéhydes, l'acide en $C^{11}$ n'est que le deuxième degré de l'oxydation.

L'acide $C^{11}$ est donc le terme ultime de beaucoup d'oxydations faites dans la série que nous avons étudiée; il est intéressant de constater combien diffèrent de qualité les deux liaisons éthyléniques qui se trouvent conjuguées dans ces hydrocarbures. La liaison semi-cyclique reste parfaitement inaltérée et résiste, sauf au permanganate de potasse.

Mettons en relief ces autoxydations en écrivant les chaînes grasses de substitutions :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C^{12}$ | $C=CH-CH=CH^2$ | $C=CH-CHO$ | $CH^2O$ |
| $C^{13}$ | $C=CH-CH=CH-CH^3$ | » | $CH^3-CHO$ |
| $C^{14}$ | $C=CH-CH=CH-CH^2-CH^3$ | » | $CH^3-CH^2-CHO$ |
| $C^{15}$ | $C=CH-CH=CH-CH^2-CH^2-CH^3$ | » | $CH^3-CH^2-CH^2-CHO$ |

Nous aurions voulu caractériser chimiquement chaque aldéhyde $C^1$, $C^2$, $C^3$ et $C^4$ résultant de la coupure. Nous avons dû nous contenter de les percevoir par leurs propriétés organoleptiques. L'oxydation du carbure $C^{13}$ donne l'aldéhyde éthylique, dont l'odeur agréable et




suffocante à la fois est très caractéristique. Voici comment nous l'avons révélée plus nettement : dans un tube à

essai (B), on met le réactif de Schiff et l'on place dans un autre tube le carbure $C^{13}$ autoxydé (A.) On fait passer bulle à bulle un lent courant d'air, aussitôt le réactif de Schiff se recolore par déplacement de l'aldéhyde légère.

---

## TROISIÈME PARTIE.

### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1. Nous avons montré que toutes les substitutions actuellement réalisées dans la molécule du camphène se font dans le groupe méthénique, ainsi qu'on le savait déjà pour le seul nitrocamphène.

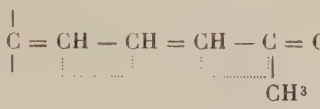
2. Nous avons déterminé la constitution des dérivés de substitution halogénés du camphène.

3. Nous avons fait la synthèse de nombreux dérivés substitués.

4. Nous avons montré le retentissement des substitutions sur les réactions de transposition dont la molécule du camphène est le siège et précisé le caractère anormal de la liaison double semi-cyclique. Nous avons constaté un ralentissement considérable de l'aptitude réactionnelle à la transposition : oxydation, chlorhydratation, acétylation, etc., du fait de ces substitutions.

5. Parmi les produits homoterpéniques dont nous avons fait la synthèse, il convient de citer un sesquiterpène à noyau camphénique bicyclique et à chaîne latérale diéthylénique, un déhydrodicamphène et un carbure en $C^{22}$, à deux noyaux camphéniques bicycliques réunis par une chaîne butanique. Les deux composés sesquiterpéniques cités constituent les premiers exemples de synthèse régulière de composés sesquiterpéniques à noyau camphénique bicyclique.

6. Nous avons montré les anomalies que présente dans ses réactions, la liaison double semi-cyclique, son renforcement par la présence d'une autre liaison double ordinaire et conjuguée à celle-là, les propriétés singulières des composés à deux noyaux camphéniques : oxyde symétrique et carbure $C^{22}$ qui, bien que diéthyléniques, ne s'oxydent pas au permanganate de potasse aqueux et le renforcement encore plus grand d'un système à trois liaisons doubles conjuguées (dont un carbone-oxygène). La stabilité à l'oxydation bichromatique d'un tel système est une conséquence de la loi de Thiele et des liaisons complémentaires :



7. Nous avons observé toute une série de réactions d'oxydation spontanée.

8. Parmi les corps décrits figurent des composés isomères avec des constituants de l'essence de santal naturelle et les produits de dégradation des santalols (1), (2), (3).

---

(1) SEMMLER, *Berichte*, t. XLI, I, 1908, p. 1488; t. XLII, I, 1909, p. 584.

(2) SEMMLER et ZAAR, *Berichte*, t. XLIII, I, 1910, p. 1722; II, 1910, p. 1890.

(3) *Bulletins Schimmel*, octobre 1910, p. 117 et suiv.

*Vu et approuvé :*
Besançon, le 8 avril 1919.
LE DOYEN,
E. FOURNIER.

*Vu et permis d'imprimer :*
Besançon, le 8 avril 1919.
LE RECTEUR,
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
DUMAS.

# TABLE DES MATIÈRES.


Pages.

PREMIÈRE THÈSE ..... 1

INTRODUCTION ..... 1

Revue des nombreux travaux qui ont fixé l'état de cette partie de la science ..... 2

PREMIÈRE PARTIE.

**Etude théorique d'ensemble.**

CHAPITRE I. — *Généralités. Nomenclature* ..... 31

Tableau des composés décrits ..... 41

CHAPITRE II. — *Stabilisation du noyau du camphénylane* .... 54

CHAPITRE III. — *Réactions observées sur l'ensemble des composés décrits* ..... 62

*a*. Étude de l'action du permanganate de potasse sur les camphènes substitués ..... 62

*b*. Réductions ..... 64

*c*. Halogénation ..... 67

*d*. Influence de l'allongement de la chaîne latérale sur certaines propriétés ..... 68

*e*. Quelques remarques sur l'énolisation des aldéhydes ..... 69

*f*. Synthèses au moyen des combinaisons organo-magnésiennes de Grignard ..... 71

DEUXIÈME PARTIE.

**Étude expérimentale.**

CHAPITRE I. — *Halogénation du camphène* ..... 77

*a*. Bromocamphène ..... 77

*b*. Chlorocamphène ..... 94

Pages.

CHAPITRE II. — *Procédé de synthèse de corps à noyau camphénique* ..... 102

Préparation d'un alcool en $C^{11}$ primaire, le camphénylidène-6-éthanol ..... 102
Recherche de sa constitution ..... 107
Remarques sur l'oxydation permanganatique du camphène ..... 112
Dégradation par étapes de l'oxyde symétrique en $C^{22}$ ..... 114
Dérivés caractéristiques de la fonction alcoolique ..... 117

CHAPITRE III. — *Éther chlorhydrique* $C^{10}H^{15}.CH^2.Cl$ : *préparation* ..... 120

Constitution ..... 123
Réduction et alcoylation ..... 125
Synthèses à partir du chlorure d'alcool :
1° Carbure en $C^{22}$ ..... 130
2° Oxyde symétrique en $C^{22}$ ..... 132
3° Nitrile en $C^{12}$ ..... 133
Hydratation du nitrile en $C^{12}$ ..... 134
Constitution de l'acide en $C^{12}$ ..... 136

CHAPITRE IV. — *Aldéhyde en* $C^{11}$, *le camphénylidène-6-éthanal*. 137

Oxime ..... 140
Nitrile $C^{11}$ ..... 142
Essai d'énolisation. Diacétate ..... 143

CHAPITRE V. — *Acide* $C^{11}$, *le camphénylidène-6-éthanoïque* ..... 145

Retour au camphène générateur ..... 146
Éthérification ..... 148
Établissement de la constitution de l'acide; camphénylone pure ..... 149
Chlorure d'acide $C^{11}$ ..... 150
Amide ..... 152
Réduction de l'acide : préparation de l'acide homocamphénylanique ..... 153

CHAPITRE VI. — *Préparation de l'Ω-méthylcamphène. Propriétés physiques et chimiques* ..... 155

CHAPITRE VII. — *Synthèses de produits de condensation cétoniques en* $C^{13}$ *et* $C^{15}$ ..... 160

TRANSPOSITIONS DANS LA SÉRIE DU CAMPHÈNE. 179

Pages.

CHAPITRE VIII. — *Synthèse d'une série de carbures diéthyléniques à noyau camphénique en* $C^{12}$, $C^{13}$, $C^{14}$ *et* $C^{15}$..... 164

CHAPITRE IX. — *Phénomènes d'oxydation spontanée*..... 172

## TROISIÈME PARTIE.

*Résumé et conclusions*..... 174

DEUXIÈME THÈSE..... 181

# SECONDE THÈSE.

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Exposer les méthodes de synthèse par lesquelles on peut obtenir la benzylidène-acétone.

*Vu et lu :*

Besançon, le 8 avril 1919.

Le Doyen,

E. FOURNIER.

*Vu et permis d'imprimer :*

Besançon, le 8 avril 1919.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

DUMAS.

60087 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS et Cie, 55, quai des Grands-Augustins.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET Cie
60087 Quai des Grands-Augustins, 55